

# 研究論文集

第 7 輯

KOREA INSTITUTE OF SCIENCE & TECHNOLOGY  
Collected Reprints

1975

Vol. 7

韓國科學技術研究所









Lib. Bull, May 1976.







# 研究論文集

第 7 輯

KOREA INSTITUTE OF SCIENCE & TECHNOLOGY  
Collected Reprints

**1975**

Vol. 7

韓國科學技術研究所



F8" a. 495'

N76



## 머 리 말

1975년으로 본 연구소는 설립 10년째를 맞이하였다. 그간 본 연구소는 설립 초기의 많은 어려움을 극복하는 한편, 국내 과학기술개발의 구심점으로서의 위치를 확립하면서 산업과 직결된 연구개발 및 기술지원을 선도하여 왔고, 이러한 응용연구를 뒷받침하는데 필요한 목적 기초연구에도 힘써 왔다.

연구 위탁자의 권익을 최대한으로 도모해야하는 수탁연구를 위주로 하는 본 연구소는 위탁자가 양해한 연구과제의 결과만을 국내외 학회지에 발표하고 있는데 이번에 발간되는 제 7 집에는 기계·금속 1 편, 화학·화공 10 편, 식품·사료 12 편, 전기·전자 8 편, 해양 5 편으로 총 36 편이 수록되어 있다.

이러한 우리 연구소의 노력이 응집된 이 연구논문집이 산업계·학계에 널리 보급되어, 국내 과학기술개발에 보탬이 된다면 본 연구소의 더없는 보람이라 하겠다. 끝으로 본 연구소는 설립목적 구현을 위하여 배전의 노력을 다짐하면서 성장기로 접어든 본 연구소의 연구개발 활동에 관계 여러분들의 적극적인 참여와 지도, 편달을 충심으로 바라마지 않는다.

1975년 12월 5일

한국과학기술연구소  
소장 한 상 준



# 차례

## [機械・金属]

1. Al-Mg-Mn 合金의 機械的 性質에 미친 予備壓延의 影響……………芮吉村・孟璇在…[1]

## [化工・有機化学]

2. 微粉炭의 脫水에 關한 研究……………黃基燁・李東輝…[7]
3. 유기티탄化學(第三報)・사염화티탄과 피레티딘 및 디페닐아민과의 反應……………  
……………魚勇善・李厚成・孫蓮秀…[18]
4. 유기티탄化學(第四報)・ $\text{TiCl}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  및  $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 의  
分子 및 電子構造……………李厚成・魚勇善・孫蓮秀…[25]
5. 液体의 分極……………尹昌求・A. G. Fredrickson…[31]
6. 流動學의 理論과 應用・비뉴톤流體의 粘度界의 흐름……………尹昌求…[51]
7. 化學工場에서의 腐蝕診斷 技術……………尹昌求…[59]
8. 물／연료유 에말존에 對한 檢討……………尹昌求…[74]
9. 비뉴톤流體 Viscometry에서의 作圖法……………尹昌求…[67]
10. 調節放出法의 技術・理論 및 應用……………高英燦・文相翕…[78]
11. Gas-liquid Chromatography를 利用한 Vitamin製劑의 分析……………嚴泰允…[89]

## [電子・材料工学]

12. 두가지 周波數 變調方式의 相互比較……………鄭萬永・金英雄…[100]
13. AgCl의 Next-nearest陽이온 位置의 공격자와 結合한  $\text{Mn}^{+2}$  이온의 EPR研究…丁元…[106]
14.  $\text{SrO} : \text{M}^{2+}$ 의 EPR 스펙트럼에서의 4 극자 結合常數와 입방결정장 갈라짐……………丁元…[116]
15. 垂直配向한 MBBA네막틱液晶層의 電氣光學 回轉……………丁元・姜光男・閔碩基・蔡永福…[123]
16. Display Device에의 液晶의 應用……………丁元・姜光男…[128]
17. 週期的 Sample Skipping과 標本化周波數 縮小에 依한 DTM 回線增加方式에서의  
歪特性 解析……………安柄星・金在均…[142]
18. 電荷蓄積에 依한 MISFET記憶裝置……………金晚震…[154]
19. 位相固定 Loop를 使用한 安定微波發振器……………羅正雄・金鍾鍊…[166]



## 연구 논문 집(제 7 집)

### 〔食品・生物工学〕

20. 低에너지 飼料가 産卵能力에 미치는 影響.....金春洙...[172]
21. 石油資化 酵母의 飼料的 價値에 關한 研究(1).....金春洙・李南珩...[176]
22. Alamine Aminotransferase 活性度の 複合酵素의 測定方法에 關한  
LDH 異性化酵素의 影響에 對하여 .....張文基・鄭兌和...[185]
23. 酵素에 依한 天然甘味資源의 開發, 特性 및 利用.....韓文熙...[189]
24. 石油炭化水素를 利用한 單細胞 蛋白質의 生産에 關한 研究(第七報)  
・試驗工場에서 混合培養 菌株의 生育條件 .....閔泰益・卞裕亮・權泰完...[197]
25. 石油炭化水素를 利用한 單細胞蛋白質의 生産에 關한 研究(第六報)  
混合培養菌株의 選定 및 培地造成 .....閔泰益・卞裕亮・權泰完...[207]
26. 승냥香味成分에 關한 研究 2, 승냥香氣成分中  
Pyrazine 및 Carbonnyl化合物에 關하여.....崔弘植・남주형・김택제・權泰完...[219]
27. 쌀보리 單獨製粉 및 混合製粉 方法에 關한 研究.....崔弘植・權泰完・김희갑・김동원...[226]
28. 겉보리와 쌀보리의 製粉特性 및 粘稠性.....崔弘植・Harry E. Snyder・權泰完...[230]
29. 壓搾・濃縮食品의 試製.....曹哉銑・宋錫勳・李相圭・鄭允秀・權泰完...[236]
30. 보일드굴 통조림의 貯藏에 따르는 變色원인에 關한 研究(第一報)・  
굴의 褐變 원인 色素의 分離 및 그 分光學的 性質 .....이태녕・장유경・최춘언...[243]
31. Prednisolone의 發酵중의 酸化分解沮止法.....裴 武...[248]

### 〔海 洋〕

32. 冬季鎮海・馬山海域의 重金屬.....郭熙相・李鍾華...[253]
33. 鎮海灣의 海水流動에 關하여.....李鍾華・奉鍾憲・韓相準...[263]
34. 馬山・鎮海沿岸海域 海商堆積物中の 重金屬類 含量에 關한 研究 .....  
.....李鍾華・韓相準・尹雄求...[275]
35. 冬季鎮海灣一帶 海水의 化學的成分 含量分析.....李鍾華・金春洙・郭熙相...[283]
36. Irish海에서의 *Evadne nordmanii* Loven(技脚類)의  
重直分布 및 上下 移動에 關한 研究 .....李鍾華...[296]



# CONTENTS

---

## Mechanical and Metallurgical Engineering

- Effect of Pre-Rolling on the Mechanical Properties of Al-Mg-Mn Alloy .....  
.....Gil-Chon Ye and Sun-Chae Maeng...[1]

## Chemical Engineering and Organic Chemistry

- The Dewatering of Fine Coals in Liquid Suspensions by agglomeration .....  
.....Ki Up Whang and Dong Hwi Lee...[7]
- Organotitanium Chemistry(III), The Reactions of Titanium Tetrachloride with  
Piperidine and Diphenylamine...Young Sun Uh, Hoosung Lee and Youn Soo Sohn...[18]
- Organotitanium Chemistry(IV), The Molecular and Electronic Structure of  $\text{TiCl}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  and  $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  .....  
.....Hoosung Lee, Young Sun Uh and Youn Soo Sohn...[25]
- Polarization of Liquid .....C. K. Yun and A. G. Fredrickson...[31]
- Theory and Applications of Rheology; Viscometric Flows of Non-Newtonian Fluids  
.....C. K. Yun...[51]
- On the Investigation Technique of Corrosion in Chemical Plants..... C. K. Yun...[59]
- A Review of Water / Oil Emulsion as Fuel.....C. K. Yun...[67]
- A Graphical Method in the Viscometry of Non-Newtonian Fluids .....C. K. Yun...[74]
- Controlled Release - Technique, Theory and Application .....  
.....Young Chan Ko and Sang Heup Moon...[78]
- Analysis of Vitamins Preparations by Gas-liquid Chromatography  
.....Tae Yoon Eom...[89]

## Electronics Engineering and Material Science

- Mutual Comparison of two Frequency Modulation System .....  
.....Chung, Man Yung and Kim, Young Woong...[100]
- EPR Studies of  $\text{Mn}^{2+}$  Ions Associated with Vacancies in the Next-Nearest-  
Cation Sites in  $\text{AgCl}$  .....Wun Jung...[106]
- Quadrupole Coupling Constant and Cubic Field Splitting in the EPR Spectra  
of  $\text{SrO:Mn}^{2+}$ .....Wun Jung...[116]
- The Electro-Optical Rotation of Vertically Aligned Nematic MBBA Layers  
...Wun Jung, Kwang Nham Kang, Suk-Ki Min and Yung Bog Chae...[123]
- Application of Liquid Crystals for Display Devices .....  
.....Wun Jung and Kwang Nham Kang...[128]
- Distortion Analysis for two TDM Channel Expansion Methods Periodic Sample  
Skipping and Sampling Frequency Reduction .....  
.....Ahn, Byung Sung and Kim, Jae Kyoong...[147]
- Charge Storage MISFET Memory Devices.....Manjin J. Kim...[154]
- Microwave Oscillator Stabilized by Phase-Locked Loop .....  
.....Ra, Jung Woong and Kim, Jong Ryun...[166]



## Collected Reprints(Vol.7)

---

### Food and Biotechnology

- Studies on the Effects of Dietary Low Energy Levels on Laying Performance.....  
.....C. S. Kim...[172]
- The Effects of Different Dietary Levels of Hydrocarbon Grown Yeasts on the  
Growth Performance of Broiler Chicks .....C. S. Kim and N. H. Lee...[176]
- Effect of Lactate Dehydrogenase Isoenzymes on the Coupled Enzymatic Assay  
for Alanine Aminotransferase Activity .....  
.....Michael M. Chang and Tai Wha Chung...[185]
- Development, properties and Application of the Natural Sweetener....M. H. Han...[189]
- Production of Single-Cell Protein on Petroleum Hydrocarbon, Part 7, Growth  
of Mixed Cultures in Pilot Plant .....  
.....Tae-Ick Mheen and Tai-Wan Kwon Yu-Ryang Pyun, ...[197]
- Production of Single-Cell Protein on Petroleum Hydrocarbon, Part 6, Selection of  
the Strains for Mixed Cultivation and Evaluation of the Medium Composition  
.....Tae-Ick Mheen, Yu-Ryang Pyun and Tai-Wan Kwon...[207]
- Studies on the Soong-Neung Flavor 2, Identification of some Volatile Pyrazine  
and Carbonyl Compounds of Soong-Neung(Extract of Cooked and Roasted rice)  
...Hong-Sik Cheigh, Joo-Hyung Nam, Taeck-Jae Kim and Tai-Wan Kwon...[219]
- A note on Methods of Milling Naked Barley and Wheat-Naked Barley Mixture  
.....H. S. Cheigh, T. W. Kwon, H. K. Kim and D. W. Kim...[226]
- Rheological and Milling Characteristics of Naked and Covered Barley Varieties  
.....Hong-Sik Cheigh, Harry E. Snyder and Tai-Wan Kwon...[230]
- Development of Nutritionally Defined and Compressed Foods .....Jae-Sun Jo,  
..... Suk-Hun Song, Sang Kyu Lee, Youn-Soo Chung and Tai-Wan Kwon...[226]
- Studies on the Mechanism of Pigmentation during Storage of Canned Boiled  
Oysters I, Isolation and Spectroscopic Characterization of Pigments Isolated  
from Brown Oysters.....T. Y. Lee, Y. K. Chang and C. U. Choi...[243]
- Inhibition of Over-Oxidation of  $11\beta$ - $17\alpha$ , 21-trihydroxy-pregna-1, 4-diene 3,  
2-dione in Fermentive Process.....Moo Bae...[248]

### Oceanography

- Heavy Metals in the Sea off Jinhae and Masan During Winter Period  
.....Hi-Sang Kwak and Jong Wha Lee...[253]
- Study on the Water Movement in Jinhae Bay .....  
.....Jong Wha Lee, Jong-Hon Bong and Sang Joon Han...[263]
- Concentrations of Heavy Metals in Sediments from the Sea off Jinhae and  
Masan, Korea.....Jong Wha Lee, Sang Joon Han, Oong Koo Youn...[275]
- Studies on the Distribution of Chemical Contents in the Sea off JinHae  
During Winter Period.....Jong Wha Lee, C. S. Kim and Hi-Sang Kwak...[283]
- The Vertical Distribution and Diurnal Migration of *Cladocera*, *Evadne*  
*Nordmanii* Loven at Different Stations in the Irish Sea .....Jong Wha Lee...[296]







# Al-Mg-Mn合金의 機械的 性質에 미친 予備圧延의 影響

芮 吉 村·孟 璇 在  
韓國科學技術研究所 材料試驗室

## Effect of Pre-Rolling on the Mechanical Properties of Al-Mg-Mn Alloy

Gil-Chon Ye and Sun-Chae Maeng  
Material Testing Lab., Korea Institute of Science and Technology

(1974. 7. 1接受)

### ABSTRACT

In this work the effect of pre-rolling on the homogenization and on the mechanical properties of 4.6% Mg-0.5% Mn-0.18% Cr-Al alloy has been studied. At room temperature tensile strength and elongation have been found to increase in the pre-rolled homogenized sample compared to those of the as cast sample. At 400°C this pre-rolled homogenized sample has shown a little lower tensile strength and a remarkably higher elongation than the samples as casted or homogenized without pre-rolling.

Metallurgical microstructure of the pre-rolled homogenized sample has shown conspicuously less secondary phase such as  $\beta$ -phase at the grain boundaries than the other samples. The difference of magnesium content between grain boundaries and within the grains has been also checked by EPMA. The test results show enhanced homogenizing effect by the pre-rolling before homogenizing heat treatment.

### I. 序 論

半連續鑄造된 展伸用 알루미늄합금 슬라브(slab)는 鑄造時의 매우 높은 冷却速度(Chilling rate)로 인하여 鑄造組織이 interdendritic second Phase를 形成하며 結晶粒界에는 金屬間化合物이 形成되거나 共晶組成이 이루어지기 쉽다. 따라서 이러한 鑄造狀態의 슬라브는 熱間圧延時에 赤熱脆性を 誘發하여 표면균열을 發生시켜 熱間加工性이 좋지 못하다(Williams, 1957). 또는 結晶粒界에  $\beta$ 相(Mg, Al)이 連續적으로 殘存한 경우는 応力腐蝕破斷의 要素가 되고 있다(Taylor, 1964). 따라서 高強度 알루미늄합금의 경우에는 슬라브의 充分한 予熱處理를 通하여 이들 結晶粒에 形成된 共晶組成을 除去, 減少시키므로써 加工性 및 機械的 性質을 현저히 向上시키고 있다(Hardwick등, 1961-62 및 Singh등, 1969-b). 즉 Al-4.5%Mg-Mn 슬라브의 경우에 적절한 予備加熱로 熱間押出性を 改善시킨 바 있으며(Braeuninger, 1969) 특히 이 合金슬라

브를 熱間圧延하기 위해 먼저 슬라브를 予備押出(pre-extrusion)시켜 鑄造組織을 개선시킴으로써 熱間圧延性を 많이 向上시키고 있다.(Staples and Hurst, 1952-53).

本研究에서는 展伸用 Mg系 알루미늄합금 슬라브를 對象으로 予備加工이 均質化 熱處理效果와 機械的 性質에 미친 영향을 調査하였다. 즉 半連續鑄造된 슬라브를 予備圧延시킨후 熱處理를 하고 機械的 性質을 室温 및 高温에서 試驗하였다. 한편 이들 試片에 대해 顯微鏡組織조사를 했고 Electron Microprobe Analyzer(EMPA)에 의해 合金組織內 마그네슘(Mg)成分의 分布狀態를 試驗 調査하여 予備圧延이 均質化 熱處理效果와 機械的 性質에 미친 영향을 綜合적으로 調査 檢討하였다.

### II. 實驗方法

試驗用 알루미늄합금 슬라브는 半連續鑄造法에 의해 75mm(두께)×350mm(폭)의 치수로 鑄造하였다.



合金의 성분은 4.6% Mg, 0.56% Mn, 0.18% Cr, 殘部 알루미늄이며 不純物로 Fe 0.23%, Si 0.13%를 포함한다. 試驗用 슬라브는 同一한 條件으로 세個를 만들었고 熱間 予備圧延은 슬라브 No.2 와 No.3 에 대해 兩面을 면삭하고 430℃로 加熱한 다음 圧延率 6% 및 15%로 각각 施行하였다. 슬라브 No.1 은 鑄造狀態 그대로의 試驗을 위해 사용하였다.

이와같이 予備圧延시킨 슬라브 No.2, 3 과 鑄造狀態의 슬라브 No.1 은 각각 二段 熱處理方法으로 均質化 熱處理시켰다. 즉 430℃에서 11시간 유지한 후 480℃로 乘溫시켜 10시간 加熱한 다음 水冷시켰다. 모든 試片들은 슬라브의 兩 表面으로부터 두께 10mm以內에서 채취하여 試片두께 5mm - Gage 길이 25mm크기의 引張試片을 加工했다. EPMA 試驗用 및 組織試驗用 試片은 同一 슬라브의 隣接部位에서 15mm立方의 크기로 채취하였다.

機械的 性質 調査에는 上記 슬라브 No. 1 - 3 의 均質化 熱處理를 시킨 三種이외에 슬라브 No. 1 의 鑄造狀態 그대로의 것도 採했고 이들을 각각 室溫 및 400℃의 高溫에서 引張시험하여 引張強도와 延伸率을 측정하였다. 硬度는 引張試片과 같은 條件의 各 試片에 대해 측정하였다. 組織試驗을 위한 腐蝕液으로는 70℃의 H<sub>2</sub>O-10%NaOH 용액을 사용하였다. EPMA (MAC-400S)를 사용하여 各種 슬라브 組織內의 Mg分布狀態를 병행하여 調査하였다. EPMA 사용시의 作業條件은 加速電壓 20 kV, 電子束電流密度 0.1μA, electron microprobe size 약 2μ으로써, 2μ step의 step-scanning에 의하여 200倍로 확대한 合金組織에 대한 Mg-Kα 特性X-線의 分布를 調査하였다.

### III. 結 果

予備圧延의 与否 및 予熱處理에 따른 네 種類의 試片들에 대한 機械的 性質의 試驗結果는 Table 1 과 같다. 이들 結果値는 5個 이상의 試片에 대한 平均値이다. 鑄造狀態의 슬라브를 熱處理한 경우는 熱處理 하지않은 것에 比하여 延伸率이 증가하며 高溫 引張強도가 약간 減少하여 熱處理로 因한 熱間加工性의 向上이 다소 이루어지고 있음을 볼 수 있으나 予備圧延후 熱處理한 경우는 그 效果가 더욱 현저히 나타나고 있음을 알 수 있다. 즉 室溫 引張特性으로써 15% 予備圧延후 熱處理한 試片은 鑄造狀態 및 6% 予備圧延후 熱處理한 試片에 比해 引張強도와 延伸率이 각각 증가하고 있음을 나타내고 있다. 특히 400℃의 高溫 引張試驗 結果에서는 予備圧延이 슬라브의 機械的 性質의 向上에 미치는 效果가 뚜렷함을 알 수 있다.

延伸率 6% 및 15%로 予備圧延한 것은 鑄造후 熱處理한 것에 比하여 引張強도가 다소 減少 하며 延伸率은 25% 및 60% 정도까지 增加한 結果를 보여주고있다. 또한 本實驗의 硬度試驗 結果는 15% 予備圧延의 경우가 鑄造狀態의 熱處理한 것에 比하여 R<sub>E</sub> 74에서 R<sub>E</sub> 77 까지 增加하고 있는데 이것은 室溫 引張試驗의 引張強度 값과 定性的으로 一致하고 있음을 나타내고 있다.

鑄造狀態 및 予備圧延된 슬라브를 熱處理한 후 각각의 作業條件에 対応한 슬라브의 組織을 觀察한 結果는 Fig. 1 - 4 와 같다. Fig. 1 및 Fig. 2는 鑄造狀態 및 15% 予備圧延된 狀態의 슬라브 組織 写真이다. Fig. 2를 보면 予備圧延의 結果 結晶粒이 鑄造狀態에 比하여 3분의 1 이상으로 微細化

Table 1. Comparison of mechanical properties of the tested specimens.

state of the  sample	tensile prop.				hardness before and after heat treatment (RE)	
	at room temp.		at 400°C			
	T. S. (kg/mm <sup>2</sup> )	elong. (%)	T. S. (kg/mm <sup>2</sup> )	elong. (%)	before	after
as cast	22	10	6.4	15	72	
heat treated cast str.	26	13.5	5.8	19		74
6% pre-rolled and heat treat.	26	13.5	5.2	25	76	76
15% pre-rolled and heat treat.	28	15.5	5.3	32	77	77



되고 micro-pore들이 상당히 圧着되고 있음을 알 수 있다. Fig. 1 및 Fig. 2의 結晶粒界에는 鑄造時에 二次相이 形成되어 있음을 볼 수 있다. 이 部分은 뒤에 나오는 바와 같이  $\beta$ 相등의 Mg-rich한 部位이다. Fig. 3 및 Fig. 4는 鑄造狀態 및 15% 予備圧延된 슬라브를 각각 均質化 熱處理시킨 組織으로써 再結晶이 현저하게 이루어지고 있음을 알 수 있다. Fig. 3의 경우는 結晶粒界에 상당량의  $\beta$ 相이 殘存하고 있음을 볼 수 있으나 15% 圧延한 Fig. 4의 경우는 Mg의 拡散이 效果的으로 이루어져 結晶粒界에  $\beta$ 相이 크게 消滅되어 있음을 알 수 있다.

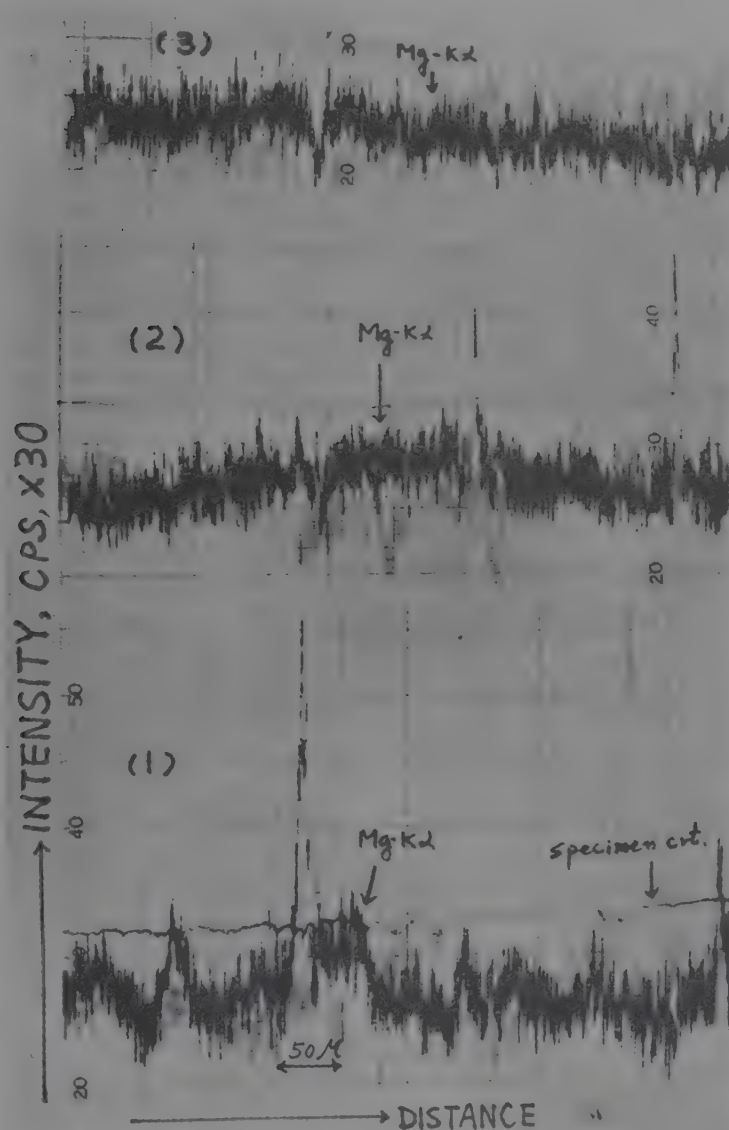


Fig. 5. Distribution of magnesium content in the samples checked by EPMA. Graph (1) is taken from as-cast sample, graph (2) from homogenized sample without pre-rolling, and graph (3) from homogenized sample after 15% pre-rolling,

위의 顯微鏡組織写真에 対応하는 試片들을 EPMA에 의해 Mg 分布狀態를 調査한 結果는 Fig. 5와 같다. Fig. 5의 (1)은 鑄造狀態의 슬라브에 대한 Mg 分布狀態로써 結晶粒界 및 그 基地의 Mg 分布는 심한 起伏을 나타내고 있다. 이 그래프로부터 結晶粒基地 및 結晶粒界에서의 Mg-K $\alpha$  特性 X-線의 相對強度(relative intensity) 값을 決定해 보면 結晶粒基地가 대체로 4%인데 反하여 結晶粒界는 6-15% 정도으로써 組織内の Mg 成分이 매우 不均一하게 析出되어 Mg-rich한 dendritic segregation이 이루어지고 있음을 알 수 있다.

Fig. 5 (2)는 鑄造狀態의 슬라브를 熱處理한 試片에 대해 調査한 結果로써 結晶粒界에 Mg-K $\alpha$ 의 相對強度가 6-10% 정도로  $\beta$ 相 또는 Mg이 殘存하고 있음을 보여주고 있다. Fig. 5의 (3)은 15% 圧延후 熱處理시킨 試片에 대한 結果로써 結晶粒內 및 粒界의 Mg-K $\alpha$ 의 相對強度가 4-6% 정도으로써 比較的 均一하게 分布되어 있음을 나타내고 있다.

#### IV. 考 察

室溫引張試驗의 結果를 보면 15% 予備圧延후 熱處理한 경우가 鑄造狀態 및 5% 予備圧延后 熱處理한 것에 比하여 引張強度 및 延伸率이 增加하고 있는데 이것은 可能的 最高의 圧延率로 予備圧延하는 것이 熱間加工性을 向上시키는 效果가 크다는 것을 意味한다. 特히 高溫引張試驗의 結果는 6% 및 15% 予備圧延으로 延伸率이 각각 25% 및 60%까지 현저히 增加하고 引張強度가 減少하여 위의 予備圧延의 效果를 더욱 確然히 해주고 있다.

以上の 結果에서 予備圧延이 延伸率의 增加를 가져온 것은 鑄造組織内の 脆性的인(brittle) 成分인 Mg-rich한 部位 및  $\beta$ 相이 予備圧延에 의해 熱處理時에 效果的으로 拡散되어 材質의 ductility가 向上된 것을 意味하고 있다. 室溫引張強度 및 硬度가 予備圧延한 경우에 增加하는 것은 위와 同一한 效果에 의해 結晶粒內에 Mg 固溶도가 增加됨으로써 固溶硬化된 때문으로 해석된다. 反面에 高溫引張強度가 予備圧延시킨 경우 減少하는 現象은 흥미있는 結果이다. 이것은 高溫變形의 경우에는 結晶粒界에 殘存한  $\beta$ 相 및 Mg-rich部位가 變形抵抗에 크게 기여하고 있는 반면 室溫引張에 있어서는 이들 結晶粒界의 析出相과 함께 粒内の Mg 固



溶度の增加가 變形抵抗에 보다 相關이 큰 것으로 生覺된다. 이 問題는 앞으로 더 檢討해 볼 課題로 미룬다. 本實驗의 熱間加工性에 대한 基準으로써 檢討한 試片들의 延伸率値는 加工性에 對應하는 正確한 定量的 資料이기 보다는 이에대한 定性的 判斷基準에 相應하고 있음을 附記한다. 通常 熱間加工性 또는 壓延變形抵抗은 引張, 壓縮 및 비틀림試驗을 하여 이를 해석하고 있으며 특히 引張試驗의 경우는 試片의 断面收縮率(reduction of area)이 材質의 ductility 또는 加工性에 보다 聯關되고 있다(Arnold and Parker, 1959-60). 또한 本실험에서는 슬라브試片의 특성(合金구조조직)으로 인하여 断面收縮率을 測定하기 어려운 관계로 延伸率을 그 基準으로 挾하였는데 이들 延伸率의 위와같은 試片특성으로 gauge length 全体の 均一變形의 結果로써만 이루어진 것으로는 단정하기 어려운 때문이다.

위의 機械的·性質試驗과 병행하여 슬라브의 組織 및 Mg 分布狀態를 調査한 結果는 機械的 性質의 變化와 一致되는 것으로 나타나고 있다. 즉 Fig. 3과 같이 鑄造狀態의 슬라브를 熱處理한 경우는 結晶粒界에 상당량의  $\beta$ 相 또는 Mg-rich 部位가 殘存하는 반면 Fig. 4의 15% 予備壓延한 경우는 粒界의 析出相이 현저히 拡散 消滅되어 있음을 볼 수 있다. 한편 Fig. 3 및 Fig. 4에서의 再結晶粒도가 거의 유사하여 위의 各種 슬라브의 機械的 性質 혹은 熱間加工性은 合金 添加元素의 析出狀態와 密接한 關係가 있는 것으로 判斷된다.

이들 析出物들은  $\beta$ 相 또는 Mn 및 Cr의 析出物이 主된 것으로 보나 本實驗에서는 主로 結晶粒界의  $\beta$ 相의 析出 여부를 中心으로 調査하였다. 위의 顯微鏡組織에 對應하는 試片에 대하여 Mg 혹은  $\beta$ 相의 分布狀態를 EPMA에 의하여 調査한 結果는 Fig. 5에서 알 수 있는 바와 같이 相當量の 予備壓延을 施行함으로써 鑄造組織內的  $\beta$ 相 혹은 Mg-rich한 部位가 拡散 消滅되어 均一한 組成을 나타내고 各種 슬라브의 機械的 性質의 試驗結果와 부합되고 있다. Al-Mn, Al-Cr등의 析出物狀態가 材質의 加工性에 미치는 영향에 대해 調査되고 있으나(Scharf and Achenbach, 1969) 이에 대해서는 다음 기회에 調査할 課題로 미룬다.

끝으로 予備壓延이  $\beta$ 相 및 Mg-rich部位의 拡散을 促進시켜 슬라브의 機械的 性質을 向上시킨 것은 Fig. 3에서 본 바와 같이 予備壓延으로 인한 鑄造組織의 微細化 및 結晶粒에 析出한  $\beta$ 相 등의

fragmentation이 이루어져 熱處理時에 添加示素의 拡散面積을 크게 增加시킨 것이 主된 原因이라고 生覺된다. 또한 鑄造組織에 內在하는 micro-pore를 壓着시켜 위의 拡散效果를 촉진시키며 熱間壓延時에 熱間균열의 發生을 억제한 것으로 판단된다. Singh와 Flemings(1969-a)의 研究에서도 슬라브의 一次的인 予備加工이 鑄造組織內的 析出物을 fragmentation시키고 micro-pore를 壓着시킴으로써 熱處理效果 및 加工性을 向上시키고 있음을 보여 주고 있다.

## V. 要 約

본 실험에서는 予備壓延이 4.6%Mg-0.5% Mn-0.18%Cr의 알루미늄합금의 均質化處理 및 그의 機械的 性質에 미치는 影響을 調査하였다. 予備壓延後 均질화 열처리된 試片은 鑄造狀態의 시편에 比하여 室温 引張強度 및 延伸率이 증가되고 있음을 보여주었다. 400°C의 高溫 引張試驗의 結果는 予備壓延後 均質化熱處理한 試片이 鑄造狀態 또는 그의 均質化處理만 시행한 것에 比하여 다소 낮은 引張強度와 현저히 向上된 延伸率을 所持함을 보여 주었다.

予備壓延後 均質化 熱處理된 試片의 金屬顯微鏡 組織은 다른 條件의 試片들에 비해 結晶粒界에  $\beta$ 相等의 第二相이 현저히 減少되고 있음을 나타내고 있다. 試片의 結晶粒內 및 粒界에 있어서의 主된 合金添加元素인 Mg 分布狀態를 EPMA를 사용하여 調査하였다. 이 結果는 均質化處理를 施行하기 전에 予備壓延을 導入함으로써 均質化處理의 效果가 增大되고 있음을 보여주고 있다.

## REFERENCES

- Arnold, R. R., and Parker, R. J. (1959-60) : Resistance to Deformation of Aluminium and some Aluminium Alloys, J. Inst. Metals, 88(6):255
- Braeuninger, K. F. (1969) : International Extrusion Technology Seminar paper, No. 11.
- Hardwick, D., and Tegart, W. J. McG. (1961-62) : Structural Changes During the Deformation of Copper, Aluminium and Nickel at High Temperatures and High Strain Rates, J. Inst. Metals, 90 (1):17.
- Scharf, G., and Achenbach, D. (1969) : Das



- Verhalten nicht aushärtbarer Aluminium-Legierungen bei der Warmformgebung, Z. Metallkde., 60 (12):904
- Singh, S.N., and Flemings, M.C. (1969-a) :  
Solution Kinetics of a Cast and Wrought High Strength Aluminium Alloy. Trans. Metall. Soc. -AIME., 245 (8):1803.
- Singh, S.N., and Flemings, M.C. (1969-b) :  
Influence of Ingot Structure and Processing on Mechanical Properties and Fracture of a High Strength Wrought Aluminium Alloy. Trans. Metall. Soc. -AIME., 245 (8): 1811.
- Staples, R.T., and Hurst, H.J. (1952-53): The Control of Quality in the Melting and Casting of Aluminium Alloys for Working, J. Inst. Metals, 81 (19): 387.
- Taylor, B. (1964) : Grain-Boundary Precipitate in Aluminium-Magnesium Alloys. Canadian Metall. Quarterly., 3 (4): 313.
- Williams, TR.G. (1957) : Overheating Effects in High Strength Aluminium Alloys. Metallurgia, 56 (333): 33.



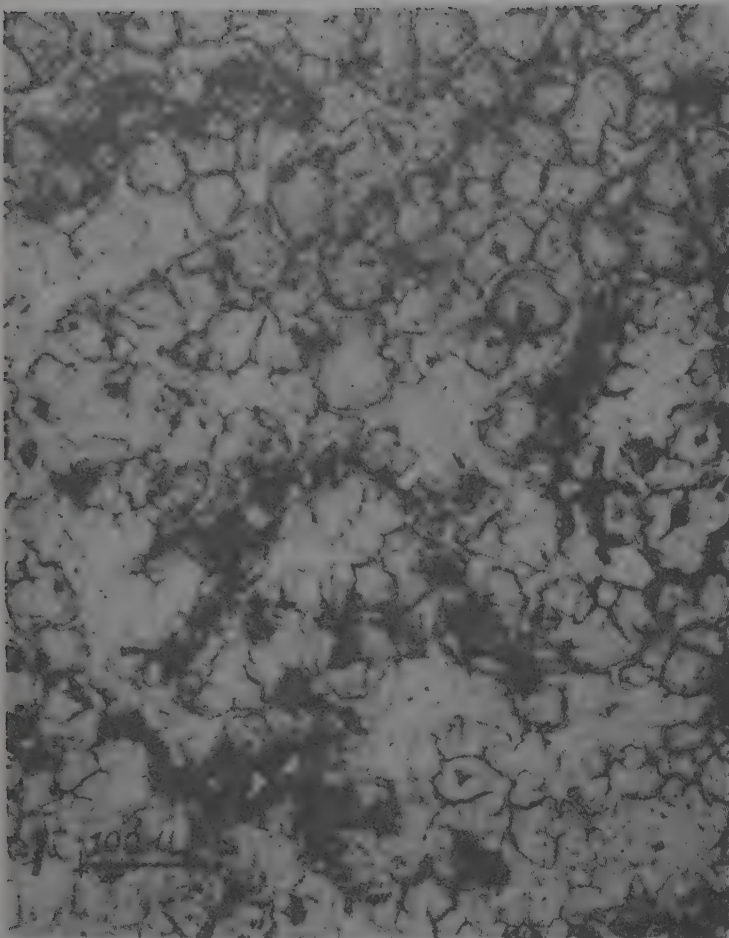


Fig.1. Microstructure of the as cast sample.



Fig.2. Microstructure of the sample pre-rolled 15%.

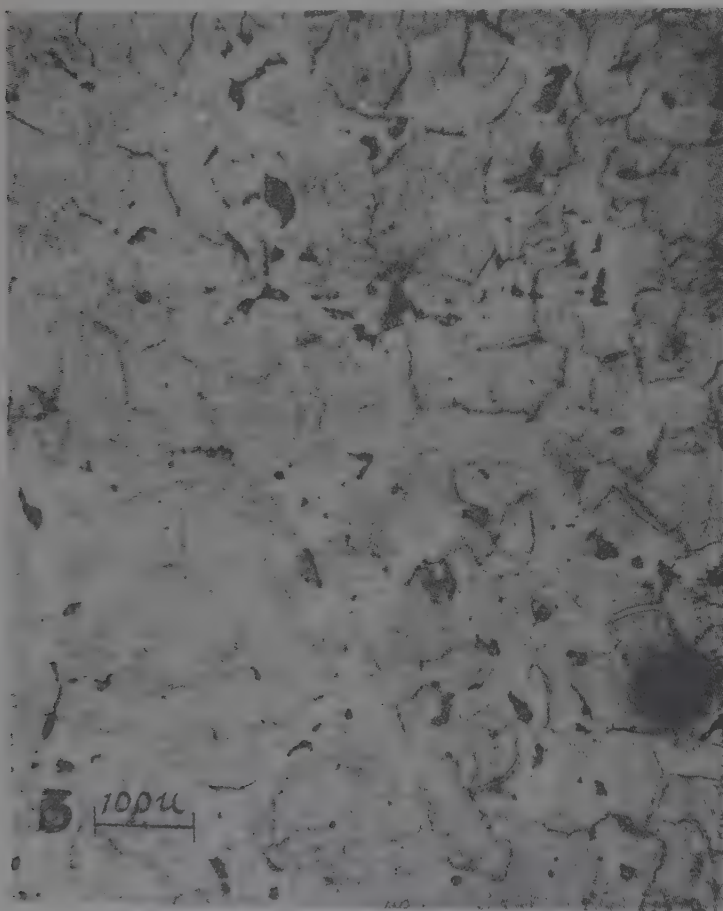


Fig.3. Microstructure after homogenizing heat treatment of the cast alloy.

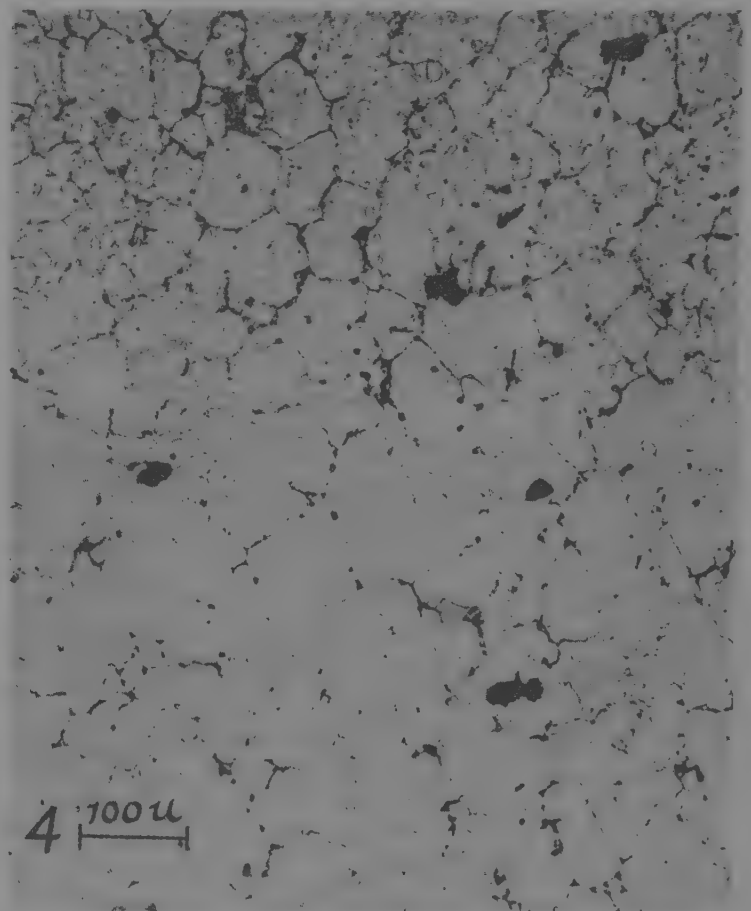


Fig.4. Microstructure after homogenizing heat treatment of the 15% pre-rolled alloy.



## 微粉炭의 脫水에 關한 研究\*

黃 基 燁\*\* · 李 東 輝\*\*\*

### THE DEWATERING OF FINE COALS IN LIQUID SUSPENSIONS BY AGGLOMERATION

Ki Up Whang and Dong Hwi Lee

#### ABSTRACT

The spherical agglomeration process with an immiscible liquid has been studied for the dewatering of fine coal produced in Korea. In order to investigate the removal of coal particles from liquid suspension by agglomeration, the slurry was mixed in the high speed mixer with bridging liquid. The balling operation (pelletization) was carried out in a tube type vessel after mixing and flocculation for size enlargement and dewatering of the product.

The effect of various bridging liquids (kerosene, diesel oil, and a mixture of one of these with bunker C oil, etc.), impeller speed, mixing time and slurry density on agglomeration were examined.

The results indicate that the agglomeration technique is very efficient for dewatering of these fine coals of less than 200 mesh. In most cases, ash content of the agglomerated coal can also be decreased in the range of 10 to 15% with recovery of more than 90% of coal in the agglomerates.

#### 1. 머 리 말

에너지 資源에 對한 問題가 世界的으로 크게 擡頭되고 있는 이때 現今에 이르기까지 전혀 石油가 生産되지 않고 있는 우리나라에서는 國內에서 生産되고 있는 가장 重要한 에너지資源의 하나인 無煙炭의 活用化를 極大化하여야만 할 것이다. 그러나 이를 위하여는 使用目的에 適合한 高質炭을 生産하여야 하기 때문에 選炭過程을 거쳐야하며 더우기 低質炭의 境遇에는 灰分이나 硫黃分이 微粒으로 介入되어 있어 이들의 單體分離상 微粉碎하여 浮選 또는 其他의 濕式處理를 하여야 하므로 이런 境遇 必然적으로 微粉炭의 脫水에 關한 問題가 先決條件으로 따르게 된다. 따라서 本研究에서는 國產 無煙炭 特히 微粉炭(-200 메시)에 對한 效果的

인 脫水方法을 究明하고자 하였으며, 特히 微粉炭의 處理에 있어서 最近에 많은 研究가 이루어지고 있는 球狀凝集(spherical agglomeration)方法(1~5)에 對하여 調査하였다. 이 方法은 現在에 이르기까지 많이 利用되고 있는 凝集및 濾過方法(6,7)에 比하여 選擇的인 凝集이 可能하므로 脫水와 同時에 選炭도 兼하게 되는 利點이 있고 더우기 浮選處理가 困難한 微粉炭도 效果的으로 處理할 수가 있다. 또한 이 球狀凝集方法은 石炭處理에서 뿐만 아니라 懸濁液中的 微粒物質들 即, 鑛石 혹은 其他 化合物들의 效果的인 分離를 爲해서도 많은 研究가 이루어지고 있다(8,9,10,11).

이 試驗에 있어서는 -200 메시 微粉炭 스러리를 브릿징液(石油, 디젤油 및 벙커C油 등을 브릿징液(bridging liquid)으로 使用)과 같이 高速混合機에서 混合하여 石炭만을 選擇적으로 凝集시킨 다음 블링(jar mill)을 使用)하여 凝集炭을 成長시킨 後 체(100 메시)로 쳐서 凝集炭과 脈石및 물을 分離시켰다. 大體로

\* 1974年 9月 18日 受理

\*\* 正會員, 韓國科學技術研究所 製鍊研究室長

\*\*\* 正會員, 韓國科學技術研究所 製鍊研究室



現在까지의 試驗結果에 依하면 -200메시 微粉炭(灰分含量 約 30% 以上)을 브릿징液으로 石油나 디젤油 또는 이들과 벙커C油를 混合한 것을 約 10%(乾燥石炭에 對한 重量%)를 使用하여 凝集하였을 境遇에 產地別 無煙炭에 따라 多少의 差異가 있기는 하지만 大略 灰分含量이 約 10% 內외의 精炭(凝集炭)을 實收率(recovery of combustibles 以下 實收率이라 稱함) 90% 以上으로 回收할 수 있으며 凝集炭의 水分含量도 約 16%로 減少시킬 수 있다.

## 2. 材料 및 試驗方法

1) 試料: 本試驗에는 大韓石炭公社 傘下의 長省礦業所에서 生産되는 3級炭과 5級炭, 恩城礦業所에서의 3級炭, 聖住礦業所의 5級炭과 大成産業株式會社の 聞慶炭礦에서 生産되는 高質炭 및 低質炭 그리고 三陟, 穴岩, 淨菴, 東原, 江原, 鳳鳴(高質 및 低質) 등 여러 炭礦에서 生産되는 石炭을 試料로 使用하였으며, Table 1은 이 試驗에 使用한 試料의 產地 및 炭種別 工業分析值를 나타낸 것이다.

顯微鏡調査에 있어서는 長省 및 恩城塊炭을 使用하였으며 그리고 凝集 및 脫水試驗에 있어서는 上記한 試料들을 各各 -200 메시 粒度로 磨鑢한 것을 使用하였다. Table 2는 -200 메시로 磨鑢한 試料(長省 5級炭)의 粒度分布를 나타낸 것이다.

Table 2. Size distribution of ground sample

size( $\mu$ )	cut. distribution (%)	remark
74/53	9.1	-200 mesh, changsung fine coal, 5th
53/44	18.9	
44/37	3.2	
37/20	43.8	
20/10	15.7	
-10	10.3	

2) 試藥: 凝集試驗에 使用한 試藥들은 大略 다음과 같다.

石油(kerosene)                      디젤油(diesel oil)  
벙커C油(bunker C oil)  
鹽酸(HCl)  
苛性소다(NaOH)

위의 試藥中 油類는 國內 市中販賣品이며 其他의 試藥들은 工業用 試藥이다.

3) 試驗方法: 無煙炭의 形態 및 脈石鑛物들의 混入狀態에 對한 調査에 있어서는 恩城 및 長省塊炭만을 研磨片으로 만들어 反射顯微鏡으로 調査하였다. 그리고 微粉炭의 凝集試驗에 있어서는 無煙炭의 產地 및 炭種別로 各試料를 -200 메시로 磨鑢하여 使用하였다. 每回の 試驗에는 試料 50 gr씩을 使用하였으며 一定濃度로 만든 슬러리(slurry)에 브릿징液을 添加하고 高速으로 混合하여 微粉炭을 凝集시킨 다음 불링(balling)하여 凝集炭의 크기를 成長시킨 후 100 메시 체로 체질하여 凝集炭(+100 메시 部分)과 脈石(-100 메시 部分)을 分級함과 同時에 水分을 除去하였다.

Table 1. Technical assay of the coal samples\*

Samples	Ash(%)	Volatile matter(%)	Fixed carbon(%)	Sulfur (%)	Calorie (cal/g)	Remark
Changsung fine coal, 3rd	28.4	4.7	66.5	0.4	5,450	Technical assay of the coal Samples for agglomeration tests.
Changsung fine coal, 5th.	37.6	4.9	57.1	0.4	4,980	
Eunsung fine coal, 3rd	33.6	4.2	61.8	0.4	5,400	
Eunsung high coal	16.1	3.8	79.3	0.8	6,870	
Munkyoung high coal	15.5	4.3	80.1	0.1	5,030	
Munkyoung low coal	31.7	4.3	63.9	0.1	3,300	
Sungju fine coal, 5th	37.6	2.8	59.2	0.2	4,830	
Samchuck	58.9	5.2	36.7	0.2	2,270	
Hyulam	13.7	2.3	83.8	0.2	6,050	
Jungam	18.6	3.6	77.5	0.3	5,660	
Dongwon	31.2	3.5	65.0	0.3	4,920	
Kangwon	23.5	2.8	73.5	0.2	5,720	
Bongmyong high coal	9.3	4.7	85.9	0.1	6,310	
Bongmyong low coal	15.3	4.7	—	—	—	
Changsung gangue.	87.0	—	—	—	—	

※ dry basis.



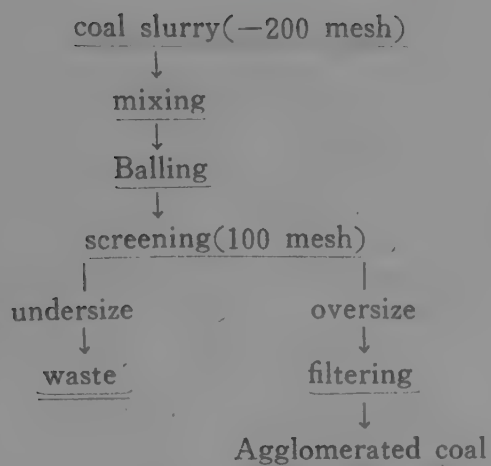


Fig. 1. Flowsheet of agglomeration test of fine coal.

以上の微粉炭凝集에 對한 試驗에서는 混合機 임펠러의 回轉速度, 混合時間, 슬러리의 濃度, 溫度 및 pH와 브릿징液의 種類 및 添加量 등이 凝集에 미치는 影響들을 調査하였다. Fig. 1은 이때의 凝集試驗 系統圖를 나타낸 것이다.



Fig. 2(a). Eunsung coal, 65/100 mesh (Sp.G.=1.68, float),  $\times 200$   
C: coal Py: Pyrite



Fig. 2(b). Eunsung coal, 65/100 mesh (Sp. G.=2.03, sink),  $\times 200$   
C: coal Py: Pyrite  
G: Gangue mineral

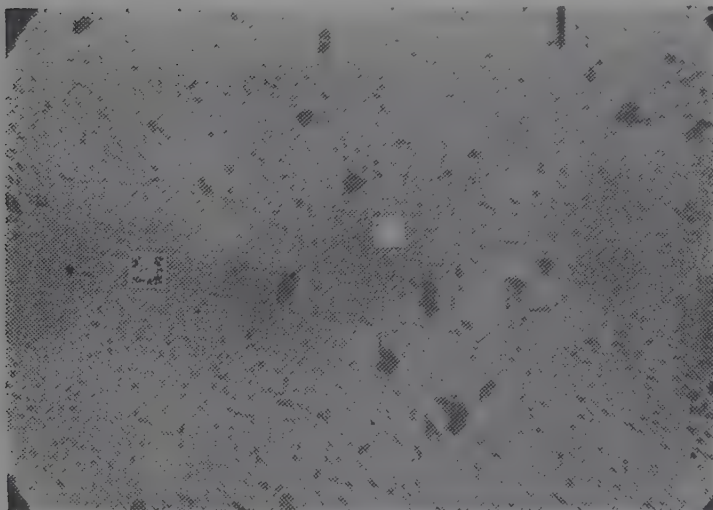


Fig. 3. Eunsung, lump coal,  $\times 200$ , nicol open.  
C: coal G: Gangue mineral



Fig. 4. Changsung lump coal,  $\times 200$  nicol open,  
C: coal G: Gangue mineral

### 3. 結果 및 檢討

Fig. 2 (a) 및 (b)는 恩城粉炭(65/100 mesh)의 顯微鏡寫眞을 나타낸 것이다. 이 寫眞에 依하면 比重 1.68의 浮遊物(float) 中에는 거의 大部分이 無煙炭으로 組成되어 있으며 간혹 無煙炭內에 約  $1\mu$  以下의 微粒의 黃鐵礦이 混入되어 있음을 알 수 있다(Fig.2(a)). 그리고 比重 2.03의 沈下物(sink)인 이 粒度(65/100 mesh)에서 無煙炭과 脈石礦物이 單體分離가 되지 않은 狀態로 있는 것과 單體의 脈石礦物(黃鐵礦 包含)이 많이 含有되어 있음을 알 수 있다(Fig.2(c)).

Fig. 3은 恩城塊炭의 顯微鏡寫眞으로 이 그림에서 보면 大體로  $30\sim 5\mu$  程度의 微粒의 脈石礦物(寫眞의 검은 部分)이 無煙炭內에 散布되어 있음을 알 수 있는데 이와 같은 脈石礦物은 微粉碎하기 前에는 單體分離가 困難할 것이므로 精炭中의 灰分含量에 많은 影響을 미칠 것이다. 또한 長省塊炭에 있어서는(Fig. 4) 部分



的으로 一定하게 層理構造를 나타내고 있는 것도 있는데(寫眞의 黑色部分) 이 層理를 이루고 있는 狹雜物은 아마도 石炭의 堆積 或은 變成時에 混入된 脈石鑛物(粘土質 鑛物)로 推測된다.

Fig. 5는 混合機 임펠라 回轉速度의 變化에 따른 實收率(recovery of combustible)과 重量回收率(weight recovery) 및 이 凝集炭의 灰分含量을 나타낸 것이다. 이 그림에 依하면 impeller의 回轉速度가 빨라짐에 따라 凝集炭의 크기는 漸次 작아지나 實收率 및 重量回收率は 增加되는 傾向을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그러나 2,500 rpm 以上에서는 實收率이나 重量回收率は 거의 增加하지 않고 다만 凝集炭의 크기만 작아진다.

한편 凝集炭(+100 메시)의 灰分含量은 impeller 回轉速度에 關係없이 거의 變化가 없으며 約 8~10% 程度이다. 一般적으로 凝集炭의 크기는 브릿징液의 種類 및 添加量 등에 보다 影響을 받지만<sup>1)4)5)</sup> 凝集炭의 灰分含量은 크게 影響을 받지 않음을 할 수 있다.

Fig. 6은 混合機 impeller의 回轉速度의 變化에 따른 凝集炭의 크기를 나타낸 것으로 1,000 r.p.m. 以上에서는 凝集炭의 平均 直徑이 約 3mm에 達하나 3,000 r.p.m 以上에서는 約 0.4mm 程度에 不過하다. 以上의 凝集炭의 灰分含量, 實收率 및 크기 등을 相互聯關하여 볼 때 impeller 回轉速度는 約 2,500~3,000 r.p.m 으로 하는 것이 適當한 것 같다.

Fig. 7은 모든 試驗條件을 一定하게 하고 다만 混合時間만을 變化시켜 가면서 凝集하였을 때의 結果를 나타낸 것이다. 이 그림에서 보면 混合時間이 5分일 때까지는 實收率は 顯著하게 增加하지만 그 以上에서는 別로 增加하지 않으며 10分이 超過하면 거의 一定한 값을 나타내고 있다. 한편 凝集炭中の 灰分含量은 約 9~11%로서 混合時間에는 거의 關係없이 一定하다. 따라서 微粉炭 슬러리와 브릿징液과의 混合時間은 10分 以上 超過할 必要는 없을 것이다.

Fig. 8은 슬러리의 固體濃度가 微粉炭의 凝集에 미

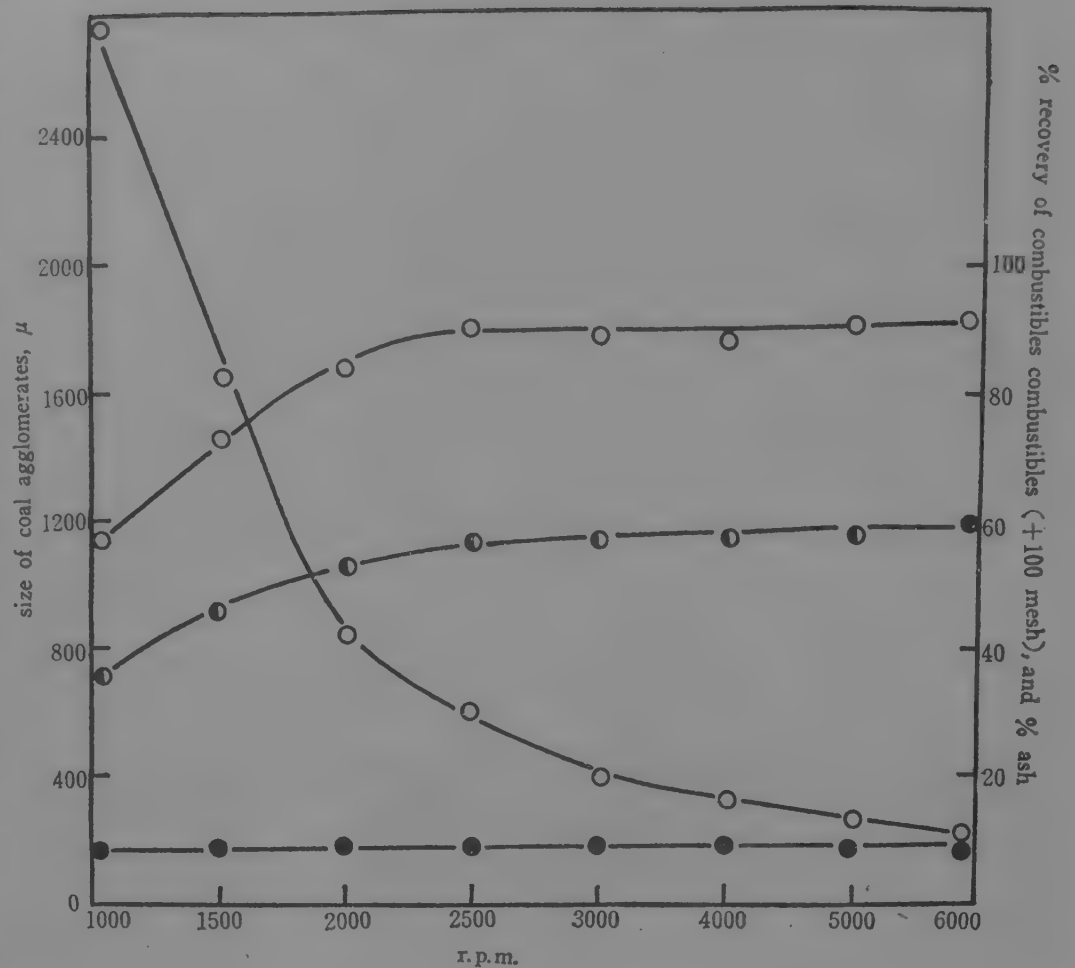


Fig. 5. Effect of impeller speed on the agglomeration of fine coal.  
sample: Changsung fine coal 5th (-200 mesh)  
slurry density: 10% solid, mixing time: 10 min.  
balling time: 5 min.  
bridging liquid: Kerasene 10%(wt. % on dry coal)  
slurry pH: 8.2 impeller rpm: 1,000~6,000

치는 影響을 나타낸 것이다. 微粉炭 슬러리의 濃度가 5%에서 20% 될 때까지는 凝集炭의 實收率(約 90%) 및 灰分含量(約 10%)은 거의 비슷하지만, 濃度가 20% 以上으로 增加하게 되면 重量回收率は 約 2~3% 增加되

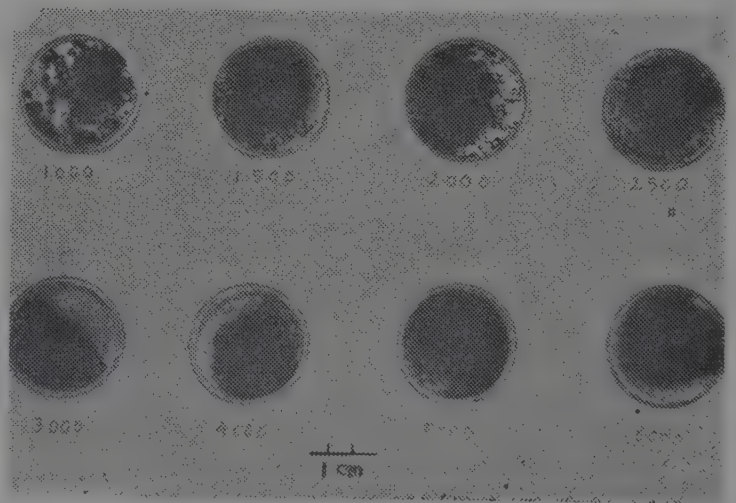


Fig. 6. Size of agglomerates at various r.p.m. of impeller.



고 있으나, 實收率은 거의 모든 濃度範圍에서 비슷하며 凝集炭의 灰分含量은 約 14%(스러리 濃度가 40% 일때)까지 增加되고 있다.

이와 같이 凝集炭의 灰分含量은 스러리 濃度가 增加함에 따라 漸次 같이 增加되는 傾向이 있으므로 만일 凝集炭의 灰分含量을 約 10% 内外로 減少시키고자 한다면 스러리의 濃度는 20% 以上으로 增加시키지 말아야 할 것이다.

Fig. 9는 石炭을 各 粒度別로 分級한 產物을 各 凝集試驗하였을 때의 結果를 나타낸 것이다. 이 그림에 依하면 各 粒度에 따라 若干의 差異는 있으나 大體로

粒度가 작아짐에 따라 實收率은 減少되고 凝集炭의 灰分含量은 增加하는 傾向을 보이고 있다. 即 65/100 mesh 粒度에서는 實收率이 約 98%이고 이 때 凝集炭의 灰分含量은 約 10% 程度이지만, 粒度가 작아짐에 따라 實收率은 減少되는데 -325 mesh에서는 約 79%로 減少되고 있으며 이 때의 凝集炭의 灰分은 約 12%로 增加된다.

이와 같이 各 粒度에 따라 凝集效果가 달라지고 있는 것은 아마도 各 粒度別 產物에 따라 灰分含量이 달라지고 있기 때문인 것으로 생각된다

Table 3은 이 試料의 各 粒度別 產物들의 灰分含量을

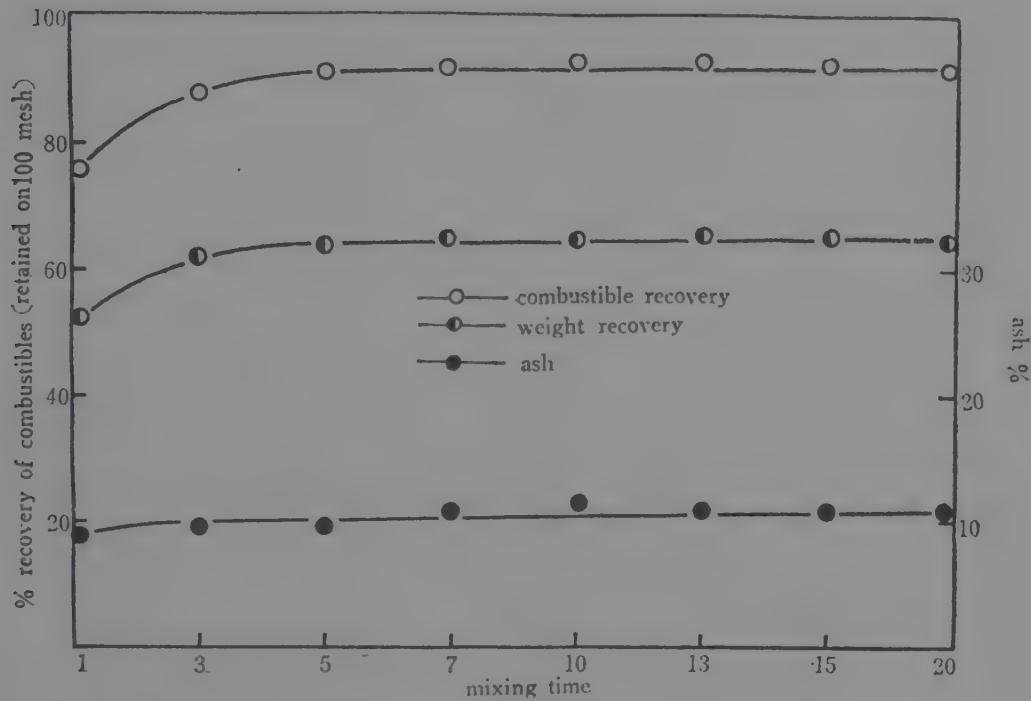


Fig. 7 Effect of mixing time on the agglomeration of fine coal.

Sample: Chansung fine coal 5th. (-200 mesh)

slurry density: 10% solid.

mixing time: 1~20 min.

balling time: 5 min.

bridging liquid: diesel oil (10%)

slurry pH: 8.2

impeller r.p.m: 2,500

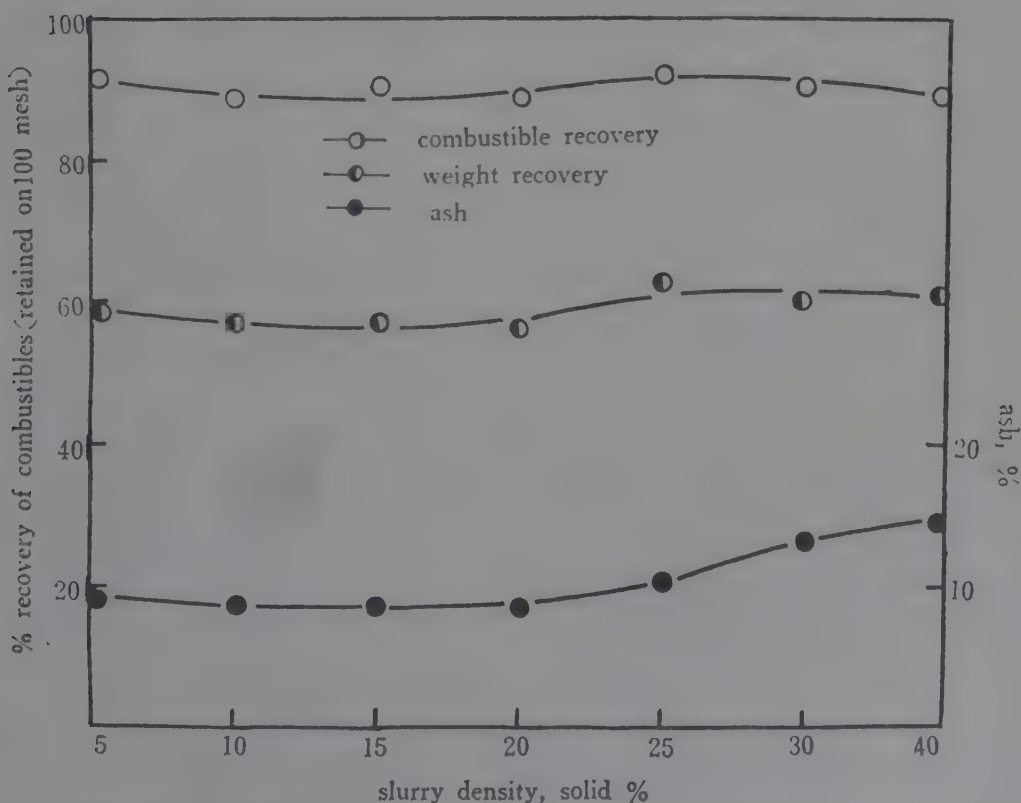


Fig. 8 Effect of slurry density on the agglomeration of fine coal

sample: Chansung fine coal 5th. (-200 mesh)

slurry density: 10% solid

mixing time: 10 min

balling time: 5 min

bridging liquid: diesel oil (10% added)

slurry pH: 8.2

impeller r.p.m: 2,500

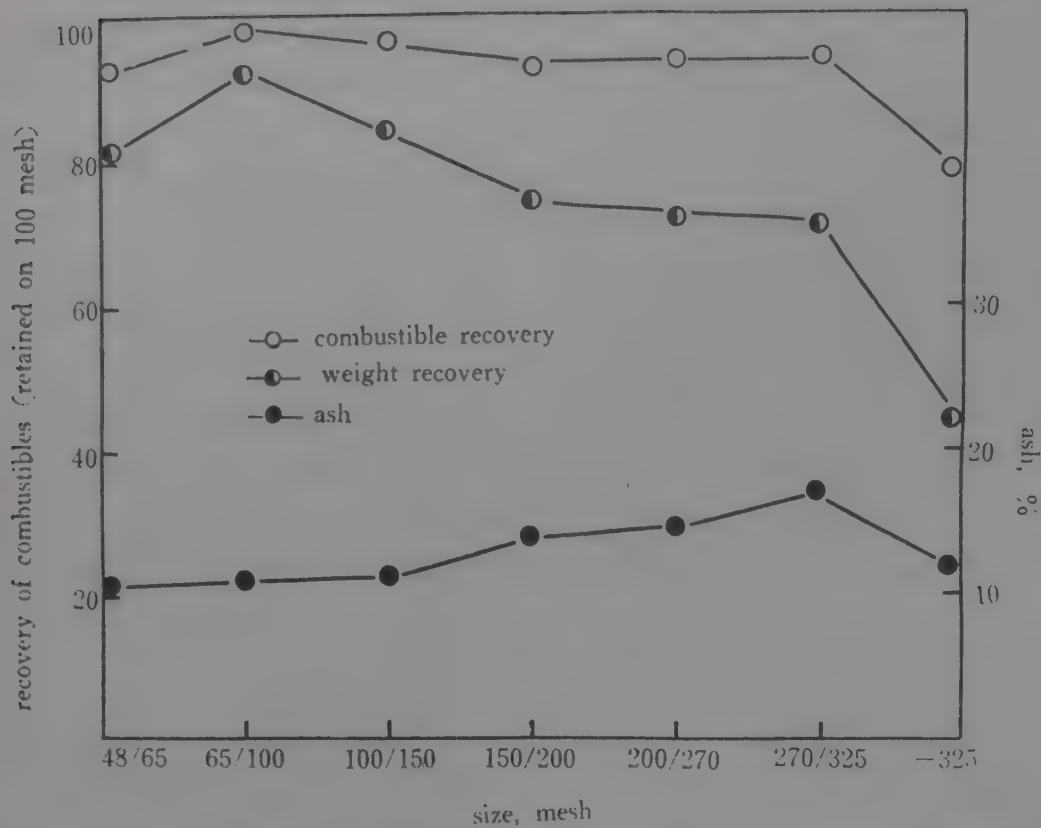


Fig. 9. Effect of particle size on recovery and ash content of coal agglomerates  
sample: Changsung fine coal 5th  
slurry density: 10% solid  
mixing time: 10 min.  
balling time: 5 min.  
bridging liquid: diesel oil (10% added)  
slurry pH: 6.5  
impeller rpm: 2,500

나타낸 것으로 65/100 mesh 粒度의 産物만을 除外하고는 粒度가 작아짐에 따라 灰分含量이 增加하고 있는데 이들의 灰分含量과 위의 結果와는 서로 符合되는 傾向을 나타내고 있다.

Fig. 10은 磨鑛時間을 變化시켜 가면서 即 給鑛粒度 分布를 달리하여 凝集試驗하였을 때의 結果이며, Table 4는 磨鑛時間의 變化에 따른 이 試料의 粒度分布(-200 mesh 鑛粒의 重量 %)를 나타낸 것이다.

이 境遇에 있어서는 給鑛粒度가 다를 뿐 灰分含量은 一定하다(約 27~28%).

Table 3 Ash content of uniformly sized coal

size (mesh)	ash content (wt. %)
48/ 65	22.9
65/100	17.0
100/150	23.5
150/200	31.8
200/270	35.7
270/325	38.3
-325	50.9

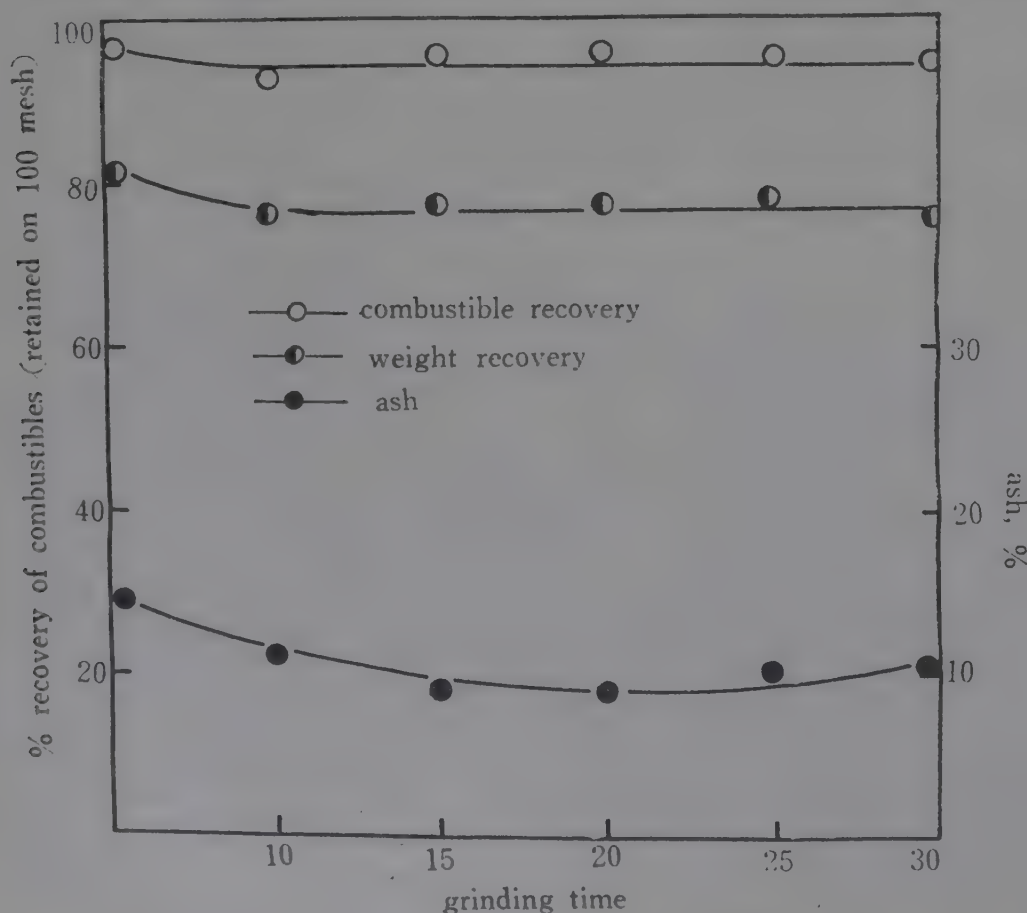


Fig. 10 Effect of grinding time on the agglomeration of fine coal  
sample: Changung fine coal 3rd  
slurry density: 10% solid.  
mixing time: 10 min.  
balling time: 5 min.  
bridging liquid: diesel oil (10% added)  
slurry pH: 8.2  
impeller r.p.m.: 2,500



Table 4 Size distribution of the ground samples.

grinding time (min.)	size distribution (-200 mesh wt. %)
5	38.6
10	52.7
15	69.5
20	93.1
25	96.2
30	100.0

이 그림에 依하면 5分間 磨鑢하였을 때를 除外하고는 磨鑢時間이 10~30 分 사이에서는 實收率 및 灰分含量은 거의 變化가 없음을 알 수 있다. 即 5分間 磨鑢하였을 境遇의 實收率は 約 97%, 灰分含量은 約 15%이나 그 以上 磨鑢하였을 때에는 實收率이 約 92~94%, 灰分含量은 約 9~11 %로서 大體로 一定하다. 即 이러한 結果로 보아 -200 mesh의 微粉炭이라 할지라도 이 球狀凝集方法에 依하면 灰分含量이 10% 内外의 精炭을 效果的으로 回收할 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 11은 브릿징液으로 디젤油를 使用하여 그 添加量이 微粉炭의 凝集에 미치는 影響을 나타낸 것이다.

이 그림에 依하면 디젤油의 添加量이 8% 일 때까지는 實收率は 急激하게 增加하지만 그 以上에서는 거의 비슷하며(이때 實收率は 約 89%, 重量回收率は 約 57%) 凝集炭中の 灰分含量은 그 添加量이 2~20%範圍에서는 約 10% 内外로 거의 비슷하다. 그러나 凝集炭의 크기(size)는 디젤油의 添加量이 增加함에 따라서 漸次로 커지고 있는데 勿論 脫水效果도 이에 따라 增大된다.

디젤油 10% 添加하였을 때의 凝集炭의 크기는 約 0.5~2 mm에 不過하지만 20%일 때는 約 2

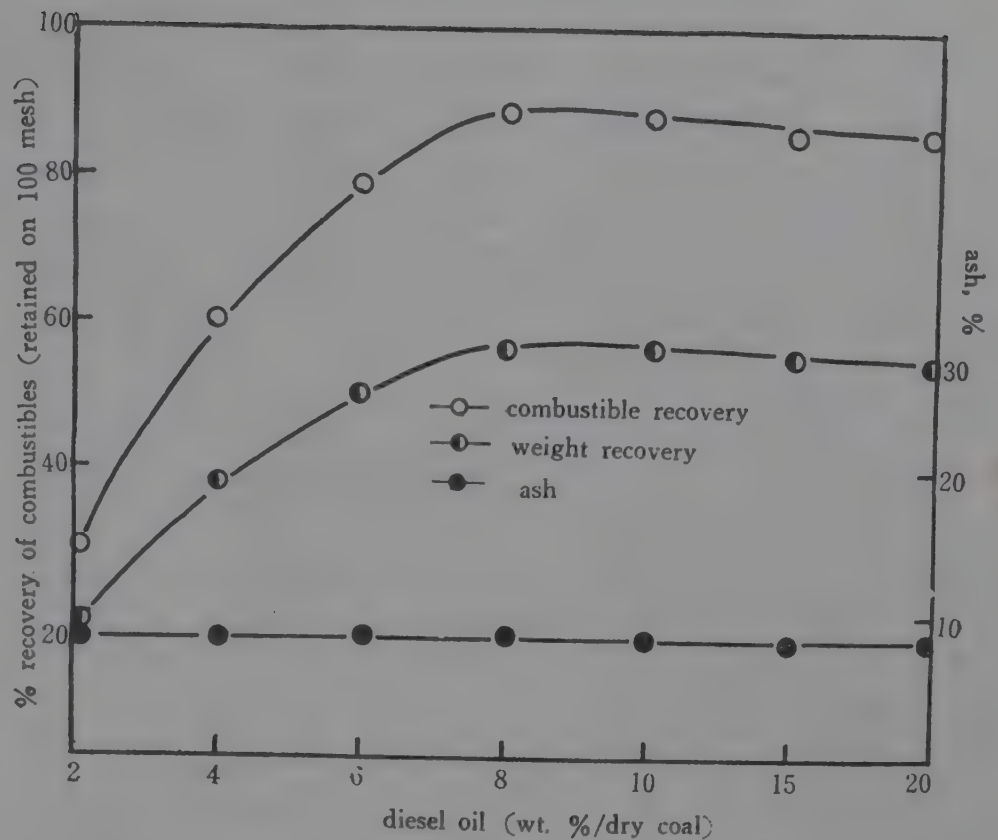


Fig. 11 Effect of amount of diesel oil on recovery and ash content of coal agglomerates.

sample: Changsung fine coal 5th (-200 mesh)  
slurry density: 10% solid, mixing time: 10 min.  
balling time: 5 min.  
bridging liquid: diesel oil (2-20% added)  
slurry pH: 8.2, impeller rpm: 2,500

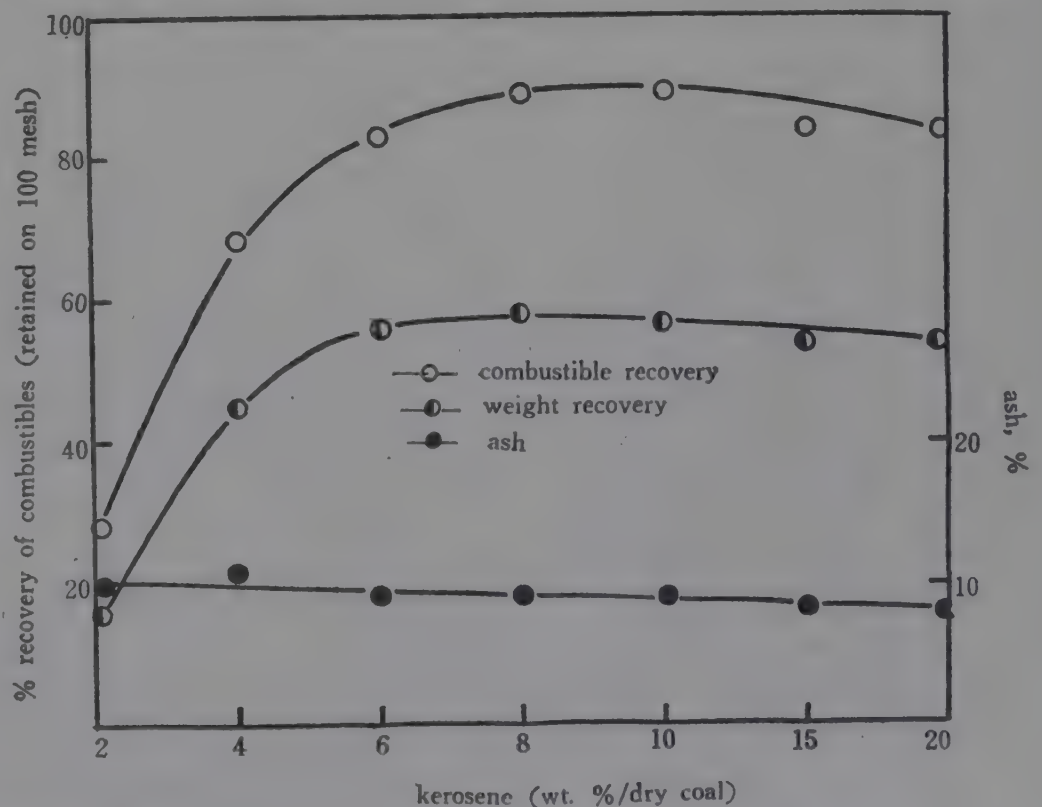


Fig. 12 Effect of amount of kerosene on recovery and ash content of coal agglomerates.

sample: Changsung fine coal 5th (-200 mesh)  
slurry density: 10% solid, mixing time: 10 min.  
balling time: 5 min.  
bridging liquid: Kerosene (2-20% added)  
slurry pH: 8.2, impeller rpm: 2,500

~5 mm 程度로 成長한다. 따라서 長省 5 級炭의 境遇는 實收率, 灰分含量 및 凝集炭의 크기 등을 서로 聯關하여 考慮하여 볼 때 디젤油를 브릿징液으로 使用한다면 그 添加量은 8~10%程度로 하는 것이 좋을 것이다.

Fig. 12는 브릿징液으로 石油을 使用하여 그 添加量을 變化시켜 가면서 凝集試驗하였을 때의 結果인데 이때 디젤油의 境遇와 거의 마찬가지로 그 添加量이 增加할수록 實收率도 增加하여, 8% 添加時는 約 85%로 增加한다.

그러나 이 以上으로 添加量이 增加하면 實收率은 오히려 若干 低下되는 傾向을 나타내고 있다. 이때 凝集炭中の 灰分含量은 石油의 添加量이 增加함에 따라 若干씩 減少되어 2% 添加時에는 約 10%, 8% 일 때는 約 9%이고 20% 添加時에는 約 7%로 減少한다. 即, 石油을 브릿징液으로 使用할 境遇에는 그 添加量은 8% 以下로 하여야 할 것이다.

Fig. 13은 디젤油와 벙커C油를 여러 比率로 混合하여 브릿징液으로 使用하였을 때의 凝集試驗結果를 나타낸 것이다. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 디젤油와 벙커C油의 混合比率이 1:4일 때를 限界點으로하여 그 以上으로 벙커C油의 比率이 增加하게 되면 實收率은 急激히 減少하나 그 以下에서는 實收率이 別로 影響을 받지않고 있다. 即, 디젤油와 벙커C油의 混合比率이 1:4일 때 實收率은 約 90%에 達하고 있다. 이 때 灰分含量은 約 11%로 增加되고 있는데, 이것은 벙커C油의 選擇성이 石油나 디젤油보다 떨어지고 있기 때문인 것 같다. 그러나 經濟的인 側面에서 考慮하여 볼때 上記한 石油 또는 디젤油만을 使用하였을 때와 그 結果에 있어 큰 差異가 없으므로 디젤油와 벙커C油를 約 1:4 程度의 比率로 混合하여 使用하는 것이 좋을 것이다.

Fig. 14는 브릿징液(디젤油)을 乳濁液(emulsion)으로 만들어 混合機 임펠라의 回轉速度를 2,000 r.p.m 이하로 낮추어 凝集試驗하였을 때의 結果를 나타낸 것이다.

이 그림에서 보면 混合機 임펠라의 回轉速度가 500에

서 1,000 r.p.m으로 增加하게 되면 凝集炭의 實收率은 約 80%에서 90%까지 增加되고있으며, 凝集炭의 灰分含量은 임펠라의 回轉速度에 關係없이 約 10%로 거의 一定함을 알 수 있다. 따라서 브릿징液을 乳化하여 使用하면 混合機 임펠라의 回轉速度를 約 1,000r.p.m 程度로 減少시킬 수 있는데 이것은 아마도 임펠라의 回轉速度는 混合 뿐만 아니라 브릿징液의 分散에도 크게 影響을 미치고 있기 때문일 것이다. 以上の 凝集試驗은

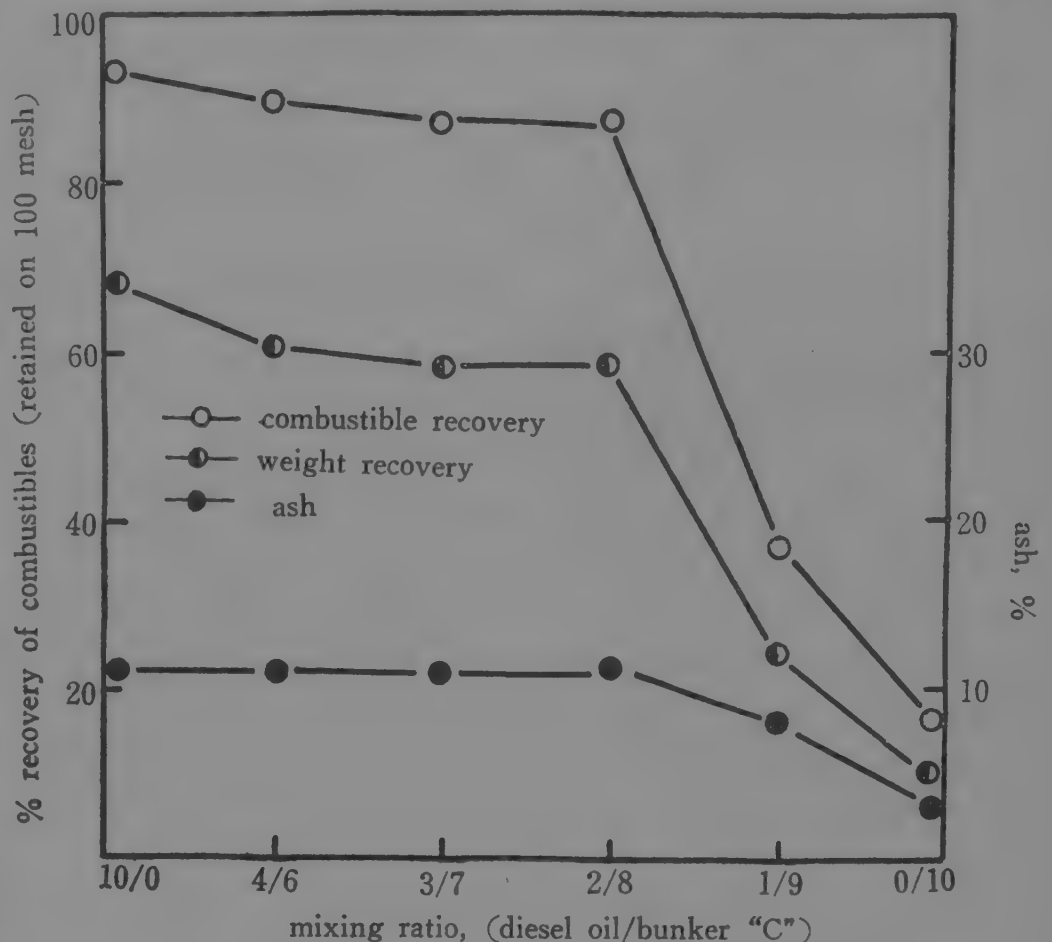


Fig. 13 Effect of mixing ratio of diesel oil/bunker "C" on recovery and ash content of coal agglomerates.

sample: Changsung fine coal 5th (-200 mesh)

slurry density: 10% solid,

mixing time: 10 min.

balling time: 5 min.

bridging liquid: diesel oil+bunker C oil (10% added)

slurry pH: 8.2,

impeller rpm: 2,500.

스러리의 溫度가 거의 20~25°C의 常溫에서 行한 것이나 溫度의 影響에 對한 調查結果에 依하면 벙커C油와 같이 常溫에서 粘性이 큰 油類를 除外하고는 스러리의 溫度를 約 80°C까지 올려도 微粉炭의 凝集效果는 別로 向上되지 않고 있어 粘性이 큰 브릿징液을 使用하는 境遇外는 스러리 溫度는 常溫으로 維持하는 것이 좋을 것이다. Table 5는 各 產地別 石炭에 對하여 모든 試驗條件을 一定하게 하고 凝集試驗을 하였을 때의 結果를 나타낸 것이다.

이 表에서 알 수 있는 바와 같이 브릿징液으로서 디젤油를 10% 添加했을 때 長省, 聞慶高質炭, 恩城高質



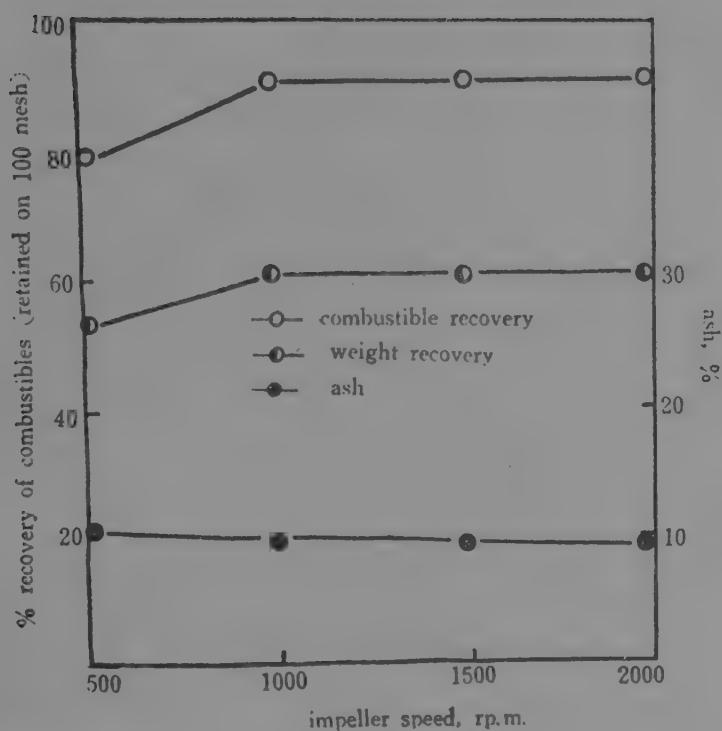


Fig. 14 Effect of impeller speed on the agglomeration of fine coal with emulsified bridging liquid. sample: Changsung fine coal 5th(-200 mesh) slurry density: 10% solid mixing time: 10 min., balling time: 5 min. bridging liquid: emulsified diesel oil (10% added) slurry pH: 8.2, impeller rpm: 500~2,000

炭, 穴岩, 淨菴 및 江原炭들은 効果的으로 凝集이 進行되어 大體로 灰分含量이 約 10%内外의 凝集炭을 實收率 92% 以上으로 回收할 수 있다. 그러나 閔慶低質炭과 聖住 5級炭의 境遇는 凝集炭中の 灰分을 20% 以下로 減少시키기 困難하며 三陟低質炭은 原炭中の 灰分含量이 約 60%로서 그대로는 거의 使用可能性이 없는 炭이기는 하지만 凝集方法에 依하여 灰分 約 30%의 精炭을 60% 程度 回收할 수 있다.

Table 6은 長省 5級炭에 對해서 디젤油의 添加量을 變化시켜 가면서 凝集試驗하였을 때 (Fig. 11 參照) 凝集炭의 濾過產物(filter cake) 中の 水分含量을 測定한 것이다.

이 Table에서 알 수 있는 바와 같이 브릿징液을 전혀 添加하지 않았을 때의 濾過產物의 水分含量은 約 27%이나 디젤油를 添加하여 凝集하였을 때는 그 添加量이 增加함에 따라 凝集炭 濾過產物의 水分含量은 顯著하게 減少하여 10% 添加時 約 16%, 20%일때는 約 14%로 減少된다. 그 뿐만 아니라 凝集炭의 濾過速度(rate of filtration)도 非凝集炭의 境遇보다 越等히 빨라 10% 添加 時에는 約 10倍 程度나 된다. 이와 같은 脫水效果의 上昇은 凝集 時에 브릿징液이 微粉炭 粒子의 表面에 吸着되고 表面의 水分과 置換되어 凝集炭 中の 水分含量을 減少시키기 때문 일 것이다.

Table 5. The results of agglomeration test of various coals.

Samples	Raw coal ash (%)	+100 mesh (wt. %)	+100 mesh (ash %)	-100 mesh (ash %)	combustible recovery (%)
Changsung fine coal 3rd	28.4	75.2	10.7	82.2	93.8
Changsung fine coal 5th	37.6	64.0	11.2	84.5	92.1
Munkyoung high coal	15.5	89.8	11.5	50.3	94.1
Munkyoung low coal	31.7	62.4	20.8	49.8	72.4
Eunsung high coal	16.1	89.4	9.2	74.7	96.8
Eunsung fine coal 3rd	33.6	59.0	11.7	69.1	78.5
Sungju fine coal 5th	37.6	68.6	20.4	75.1	87.5
Samchuck low coal	59.7	35.8	31.4	74.3	59.8
Hyulam	13.7	93.4	8.6	77.8	98.5
Jungam	18.6	87.6	11.3	69.8	95.5
Dongwon	31.2	69.8	14.3	70.3	86.9
Kangwon	23.5	85.6	13.4	86.9	96.9
Bongmyong high coal	9.3	36.6	7.3	10.4	37.4 (95.0)
Bongmyong fine coal	10.1	36.6	7.5	10.9	37.7 (95.0)
Bongmyong low coal	15.3	32.0	12.4	16.2	32.4 (94.0)

Remark) Test condition

sample: -200 mesh  
slurry density: 10% solid  
mixing time: 10 min.  
balling time: 5 min., impeller rpm: 2,500  
bridging liquid: diesel oil (10% added)  
( ): diesel oil (15% added)

Table 6 Percent water in filter cake of coal agglomerates.

Added amount of diesel oil (wt. %)	Percent water in filter cake (wt. %)
0	27.1
2	24.0
4	17.7
6	16.9
8	17.0
10	16.4
15	16.0
20	14.1

위에서 보인 바와 같이 凝集炭의 濾過速度의 增加와 그 自體의 적은 水分含量으로 因하여 이의 乾燥에 있어서는 非凝集炭의 境遇에 있어서보다 濾過機나 乾燥機의 規模를 훨씬 줄일 수 있을 것이며 境遇에 따라서는 單純히 野外에 放置함으로서 乾燥시킬 수도 있을 것

이다. 即 凝集炭의 크기가 커짐에 따라 比表面積이 減少되므로 水分含量도 이에 따라 減少되며 또한 凝集炭의 크기는 브릿징液의 添加量을 增加시키므로써 보다 크게 할 수 있기 때문이다. Capes<sup>1)</sup>의 報告에 依하면 西部 Canada 地方에서 產出되는 -28 mesh의 石炭을 브릿징液으로 diesel 油를 約 3% 使用하여 凝集處理하므로써 凝集炭의 水分含量을 約 13~15%로 減少시키고 있다.

以上の 모든 結果들을 綜合하여 볼 때 特히 石炭에 對한 이 球狀凝集處理方法(spherical agglomeration)은 石炭表面 自體의 疏水性으로 因하여 기름類에 依한 選擇的인 凝集이 容易하고 또한, 大端히 微細한 -200mesh 粒度的 微粉炭을 脫水 및 選炭도 兼한 效果的인 處理를 할 수 있기 때문에 앞으로 石炭產業界에 重要な 役割을 하게 될 것으로 期待된다.

## 結 論

現在까지 國產 無煙炭의 凝集에 依한 脫水試驗結果들을 要約하여 보면 大略 다음과 같다.

1. 長省 및 恩城炭의 顯微鏡調査에 依하면 無煙炭內에 混入되어 있는 脈石鑛物은 粘土質鑛物이 大部分이며 若干의 黃鐵鑛도 存在하고 있다. 恩城粉炭에는 간혹  $1\mu$  以下の 黃鐵鑛이 含有되어 있는 것도 있으며 一部 塊炭의 境遇에는 大體로  $3\sim 30\mu$  程度の 脈石이 混入되어 있어 이러한 脈石들의 單體分離는 事實上 困難하다.

2. 微粉炭의 凝集에 있어서 混合機 impeller의 回轉速度가 增加할수록 實收率은 增加하고 凝集炭의 크기는 減少하는 傾向이 있다. 그러나 凝集炭 中の 灰分含量에는 거의 影響을 미치지 않는다. 原炭의 灰分이 約 38%인 長省 5級炭을 石油 10%(重量比) 添加하여 2,500~2,000 rpm에서 混合하였을 때 凝集炭의 實收率은 約 90%, 灰分은 約 10%, 凝集炭의 크기는 約 0.4 mm 이다.

3. 브릿징液과 微粉炭 slurry와의 混合時間이 5분 일때까지는 顯著하게 實收率이 增加하지만 10分以上에서는 거의 一定하다. 그러나 凝集炭 中の 灰分含量은 混合時間에 關係없이 大體로 一定하기 때문에 混合時間은 約 10分 程度로 하는 것이 妥當하다.

4. 브릿징液으로 diesel oil 10%를 使用하였을 境遇 slurry 濃도가 20% 일 때까지는 實收率이 約 90%, 灰分含量은 約 10%이나 그 以上으로 增加하게 되면 實收率은 大體로 비슷하지만 凝集炭의 灰分含量은 約 14%(slurry 濃度 40%일 때)로 增加한다. 따라서 凝集炭

의 灰分含量을 10% 内外로 減少시키려면 slurry濃度들 20% 以下로 하여야한다.

5. 給鑛粒度가 -48 mesh에서 +325 mesh 範圍에서는 實收率은 別로 큰 影響을 받지 않으나(大體로 95%  $\pm 3$ ) -325 mesh 일때는 顯著하게 減少된다. 그리고 灰分含量은 給鑛粒度가 減少함에 따라 漸次 增加(約 10%에서 16%)하는 傾向을 나타내고 있는데 이것은 各粒度別 產物의 灰分含量에 起因되고 있는 것 같다. 한편 粒度別로 分級하지 않고 磨鑛하였을 境遇에는 磨鑛產物 中에 -200 mesh 鑛粒이 約 50% 以上 되도록 磨鑛해야 凝集炭 中の 灰分含量이 10% 内外로 減少된다. 即, 長省 3級炭의 境遇를 보면 -200 mesh가 50% 以上일 때 實收率이 約 92~94% 이고 灰分은 約 9~11% 이다.

6. 브릿징液으로는 diesel oil이나 石油 또는 디젤油나 石油과 벙커C油와의 混合油의 어떤것을 使用하여도 좋으며, 브릿징液을 10% 使用하였을 때 實收率은 約 90~95%, 凝集炭의 灰分은 約 10%로 減少된다. 그러나 聞慶 및 鳳鳴炭과 같은 黑鉛質 無煙炭의 凝集에는 브릿징液의 添加量을 보다 더 增加시켜야 한다.

7. 브릿징液을 乳濁液으로 만들어 添加하면 impeller의 回轉速度를 約 1,000 rpm 程度로 減小시킬 수가 있다.

8. 凝集炭 中の 水分含量은 大體적으로 브릿징液의 添加量이 增加함에 따라 即, 凝集炭의 크기가 增加함에 따라 減少된다. 또한 凝集炭은 容易하게 自然脫水가 되어 大氣中에서 約 48時間 放置하면 그 水分含量이 3~5% 程度로 減少하기 때문에 境遇에 따라서는 自然乾燥도 可能하다.

9. 우리나라 無煙炭을 그 產地 및 炭層別에 따라 多少의 差異는 있으나 브릿징液으로서 石油, diesel 油 또는 이들과 벙커C油와의 混合油를 約 8~10% 添加하여 凝集處理하면 大體로 灰分含量이 10% 程度인 石炭을 90% 以上 回收할 수가 있다. 即, 選擇的인 凝集과 同時에 回收한 炭 中の 水分含量도 減少시킬 수 있기 때문에 이 凝集處理方法은 特히 微粉炭의 選炭 및 脫水에 效果的이다.

## 參 考 文 獻

1. C.E. Capes, A.E. McIlhinney and R.D. Coleman: AIME. Trans. vol. 247, Sep. 1970. p. 233-237
2. F.W. Meadus, G. Paillard, A.F. Sirianni and I.E. Puddington: CIM Bulletine, June, 1968. p. 736-738.



3. C.E. Capes, A.E. Mcilhinney, A.F. Sirianni and I.E. Puddington: The Institute for Briquetting and Agglomeration, Twelfth Biennial Conference. Aug. 11-14 1971.
4. J.P. Sutherland: The Canadian Journal of Chemical Engineering. Dec. 1962, p. 268-270.
5. C.E. Capes and J.P. Sutherland: I & EC process design and development, vol. 6, Jan. 1967, p. 146-154.
6. Hyung Sup Choi and Yeun Shik Kim: "Surface properties of coal in the aqueous suspensions (report I)", J. of KIM, vol. 2, No. 3, 1974, p. 113~119.
7. G.H. Matheson and J.M.W. Mackenzie: SME. Trans. 1962, p. 167-172
8. A.F. Sirianni, C.E. Capes and I.E. Puddington: The Canadian Journal of Chem. Eng. vol. 47, April, 1967, p. 166-170.
9. B.D. Sparks and R.H.T. Wong: CIM Bulletine: Jan. 1973, p. 73-77.
10. J.R. Farnand, F.W. Meadus, P. Tymchuk and I.E. Puddington: Canadian Metallurgical Quatery, vol. 3, No. 2, 1964, p. 123-135.
11. H.M. Smith and I.E. Puddington: Canadian Journal of Chem. vol. 38, 1960, p. 1911-1916.
12. S.C. Sun and J.A.L. Campbell: Coal Science, Advance in Chem. Series, ACS. 1966, p. 363-374.
13. John A.L. Campbell and S.C. Sun: SME Trans. vol. 247, 1970,

## 유기티탄 화학(제 3 보). 사염화티탄과 피페리딘 및 디페닐아민과의 반응

魚 勇 善 · 李 厚 成 · 孫 蓮 秀\*

한국과학기술연구소

(1974. 3. 28 접수)

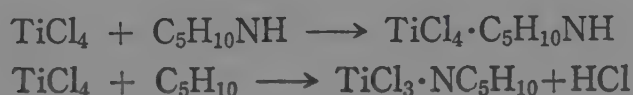
## Organotitanium Chemistry(III). The Reactions of Titanium Tetrachloride with Piperidine and Diphenylamine

Young Sun Uh, Hoosung Lee and Youn Soo Sohn\*

*Korea Institute of Science and Technology, Seoul, Korea*

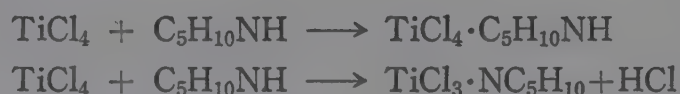
(Received March 28, 1974)

**요 약.** 사염화티탄과 피페리딘 및 디페닐아민의 반응을 반응생성물들을 분리하여 규명함으로써 설명하였다. 사염화티탄과 피페리딘은 부가반응과 치환반응이 다음과 같이 동시에 일어남을 알 수 있었다.



부가반응은 비교적 빨리 일어나며 수분내에 반응이 완결되는데 비하여 치환반응은 매우 느리게 일어난다. 위의 두 반응생성물을 모두 분리하여 화학분석결과와 핵자기공명 및 적외선 스펙트럼을 고찰 함으로써 완전히 규명하였다. 이들 반응생성물에는 모두 피페리딘의 염화수소염이 공침됨을 알 수 있었다. 그러나 디페닐아민의 경우, 위의 반응과 아주 비슷하게 일어나지만 부가반응 생성물은 순수하게 얻을 수 있었다.

**Abstract.** The direct reactions of titanium tetrachloride with piperidine and diphenylamine in dichloromethane have been studied by examining the isolated reaction products. In the reaction with piperidine, titanium tetrachloride undergoes both addition and substitution reactions as in the following:



The addition reaction is relatively fast and completed in minutes whereas the substitution reaction is very slow. The both reaction products coprecipitated with piperidine hydrochloride formed during the substitution reaction were isolated and characterized. The reaction with diphenylamine resembles to the above reaction but the addition compound could be obtained in pure crystal form.

\*To whom inquiry should be addressed.



## Introduction

The reactions of titanium tetrachloride and aliphatic amines were extensively studied<sup>1~6</sup>. In general, the reactions of  $\text{TiCl}_4$  and amines afford both addition and substituted complexes depending on the type of the reacting amines<sup>5~7</sup>. According to Fowles, *et al.*<sup>6</sup>, titanium tetrachloride reacts with primary and secondary amines by solvolysis in which two chlorine atoms are replaced with primary amines whereas only one with secondary amines. On the other hand only addition compounds were claimed with tertiary and heterocyclic amines<sup>8</sup>. Actually a great deal of addition compounds of  $\text{TiCl}_4$  with a variety of amines were reported<sup>5</sup>. However, few studies were reported on the direct reaction of  $\text{TiCl}_4$  with piperidine and diphenylamine.

Although some substituted complexes of Ti-piperidine and Ti-diphenylamine were shown to be formed by indirect method using more reactive intermediates such as metal amides<sup>9~13</sup>, no evidence is available on the formation of such substituted complexes when  $\text{TiCl}_4$  and piperidine or diphenylamine were directly reacted in solution. There is only one report by Dermer and Fernelius<sup>7</sup> on the direct reaction, in which only addition compounds having the compositions close to  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{HNC}_5\text{H}_{10}$  and  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{HN}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  were obtained.

However, it has been found in our investigation that even during the direct reaction between  $\text{TiCl}_4$  and piperidine or diphenylamine substitution reaction was always accompanied along with the addition reaction. In this paper we wish to report the details of such reactions and characterization of the isolated complexes.

## Experimental

All reactions were performed under thoroughly dried nitrogen atmosphere using the same

reaction vessels as shown before<sup>14</sup>. Sampling for physical measurements was also carried out in inert atmosphere. Solvents and glass-wares used were all dried before use as previously described<sup>14</sup>.

Reagent grade titanium tetrachloride(Wako) was used without further purification. Piperidine was dried by refluxing over calcium hydride and then fractionally distilling. Diphenylamine was dissolved in anhydrous ethyl ether and dried over anhydrous sodium sulfate. After filtration diphenylamine was recovered by slow evaporation of the solvent.

The IR spectra of the isolated Ti-amine complexes were measured in nujol mull by means of the Beckmann Model 12 Infrared Spectrophotometer. The nuclear magnetic resonance spectra of the compounds in dichloromethane were recorded on a Varian Model HA-100D Spectrometer.

Chemical analysis of carbon and hydrogen, chlorine and titanium were accomplished by the previous methods<sup>14</sup>.

**Reaction between  $\text{TiCl}_4$  and Piperidine.** Titanium tetrachloride(10 m mole) in 20 ml of dichloromethane was added dropwise with stirring to piperidine(20 m mole) in the same solvent. The reaction proceeded exothermally producing a dense fume which was removed by flush with dry nitrogen. Formation of a yellow solid product(I) was completed in minutes and a green solution was resulted. The solid product(yield 10 % based on Ti) was immediately filtered off in vacuum and then washed with dichloromethane. The above reaction was repeated with a varied ratio of  $\text{TiCl}_4$  and piperidine(1:4) and a greenish yellow solid(II) was obtained in this case when the product was filtered off 3~4 hours after the mixing. When the filtrate after the product(I) was slowly condensed under reduced pressure, white crystals(III) were isolated from

the green solution. After the white crystals were filtered off the solution was further condensed with heating and then a small amount of warm *n*-hexane was added. On slow cooling, platelet green crystals(IV) were formed.

#### Reaction between $\text{TiCl}_4$ and Diphenylamine.

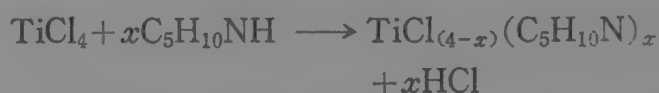
The reaction was carried out in the same way as in the above. Yellow needle-like crystals(V) were obtained when the reaction mixture was filtered off immediately after mixing the reactants, but the product appeared as green powder(VI) on standing for 3~4 hours. When the brick red filtrate was condensed under reduced pressure, a drak green solid product(VII) was isolated.

### Results and Discussion

**Reaction between  $\text{TiCl}_4$  and Piperidine.** The yellow product(I) obtained by immediate filtering after mixing the solutions of  $\text{TiCl}_4$  and piperidine in dichloromethane was presumed to be the same as the yellow addition compound  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}$  which was reported by Dermer and Fernelius.<sup>7</sup> Since these authors claimed such addition compound prepared from carbon tetrachloride solution soley based upon the result of chemical analysis(Ti: Cl:  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}$ =1.0:3.95:1.13) and no other physical data are available, there is no way of comparison with the product(I). However, the chemical analysis data of this product (Ti, 10.5 %; Cl, 40.0%; C, 27.0%; H, 5.4%) could hardly be fit to the formula not only of the addition compound but also of any other possible single species. Nevertheless, the mole ratio of the components calculated from the above experimental values (Ti: Cl:  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}$ =1.0:5.13:2.04) immediately suggests that the product(I) is probably an equimolar mixture of the addition compound  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}$  and piperidine hydrochloride  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH} \cdot \text{HCl}$ . In fact, the hydrochloride was conti-

neously crystallized out following the precipitation of the mixed yellow product. The white crystalline compound(III) thus obtained was identified to be piperidine hydrochloride by chemical analysis (Found: Cl, 49.2 %; H, 10.0 %; Cl, 29.9 %. Calc.: C, 49.2 %; H, 9.95 %; Cl, 29.2 %) and confirmed by its NMR and infrared spectra.

The isolation of piperidine hydrochloride and evolution of the fuming gas which was found to be hydrogen chloride certainly indicate that besides the addition reaction also replacement of chlorine with the amine ligand occurred yielding the slightly soluble hydrochloride and a green solution as illustrated in the following:



where the value of *x* will be shown to be equal to one. When condensation of the resultant green solution was followed by addition of a small amount of *n*-hexane, green platelet crystals were formed. The result of the elemental analysis of this product(IV) (Ti, 16.1 %; Cl, 42.0 %; C, 29.4 %; H, 5.6 %) was not met with any formula of a single substituted species as given in Table 1, but fit to a mixture composition of 81 %  $\text{TiCl}_3 \cdot \text{NC}_5\text{H}_{10}$  and 19 %  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH} \cdot \text{HCl}$ , which could be convinced from examination of its NMR and infrared spectra. In particular, the NMR spectrum of the green product(IV) represented together with those of free piperidine and its hyarochloride in Fig.1 gives a great deal of informations of its chemical composition and structure.

The proton resonance of piperidine hydrochloride(Fig. 1b) appears expectedly at lower fields with better resolution compared with those of free piperidine(Fig.1a) probably because of protonation of the amine nitrogen. The dramatic



Table 1. Theoretical compositions of substituted complexes.

Compound	Ti(%)	Cl(%)	C(%)	H(%)
$C_5H_{10}NH \cdot HCl$	0	29.2	49.2	9.95
$TiCl_3 \cdot NC_5H_{10}$	20.1	44.6	25.2	4.23
$TiCl_2 \cdot (NC_5H_{10})_2$	17.2	25.4	43.1	7.23
$TiCl \cdot (NC_5H_{10})_3$	14.3	10.6	53.7	8.94
81% $TiCl_3 \cdot NC_5H_{10}$ + 19% $C_5H_{10}NH \cdot HCl$	16.1	41.7	29.5	5.3

downfield shift of the N—H proton resonance of free piperidine ( $\delta=2.22$  ppm, multiplet) to 9.5 ppm with broaden band width must be ascribed to the formation of ammonium ion  $>NH_2^+$  by protonation. It seems also worthwhile to point out that the  $\alpha$ -proton resonance of the hydrochloride appearing as a clear quintet centered at 3.08 ppm is another evidence of the protonation. Now the spectrum of the green product(IV) may be examined.

It is clearly seen in Fig. 1c that there are two species of piperidine different in chemical environment. Although the  $\beta$ - and  $\gamma$ -proton resonances of the two piperidine species are not separated from each other, their  $\alpha$ -proton peaks appear at different fields far apart, which means that in particular the nitrogen environments of the piperidine species are remarkably different. The unresolved multiplet at 3.36 ppm which appears as a quintet at high sensitivity is probably originated from the  $\alpha$ -protons of piperidine hydrochloride coprecipitated with the major green compound which is represented by the triplet at 4.78 ppm. Such a remarkable down-field shift of the  $\alpha$ -proton resonance of piperidine is a strong evidence that the amine nitrogen is coordinated to metal, that is, titanium. The clear triplet appearance of this  $\alpha$ -proton peak implying no proton available at the nitrogen atom further confirms the nitrogen to metal coordination.

The infrared spectra of piperidine and the rel-

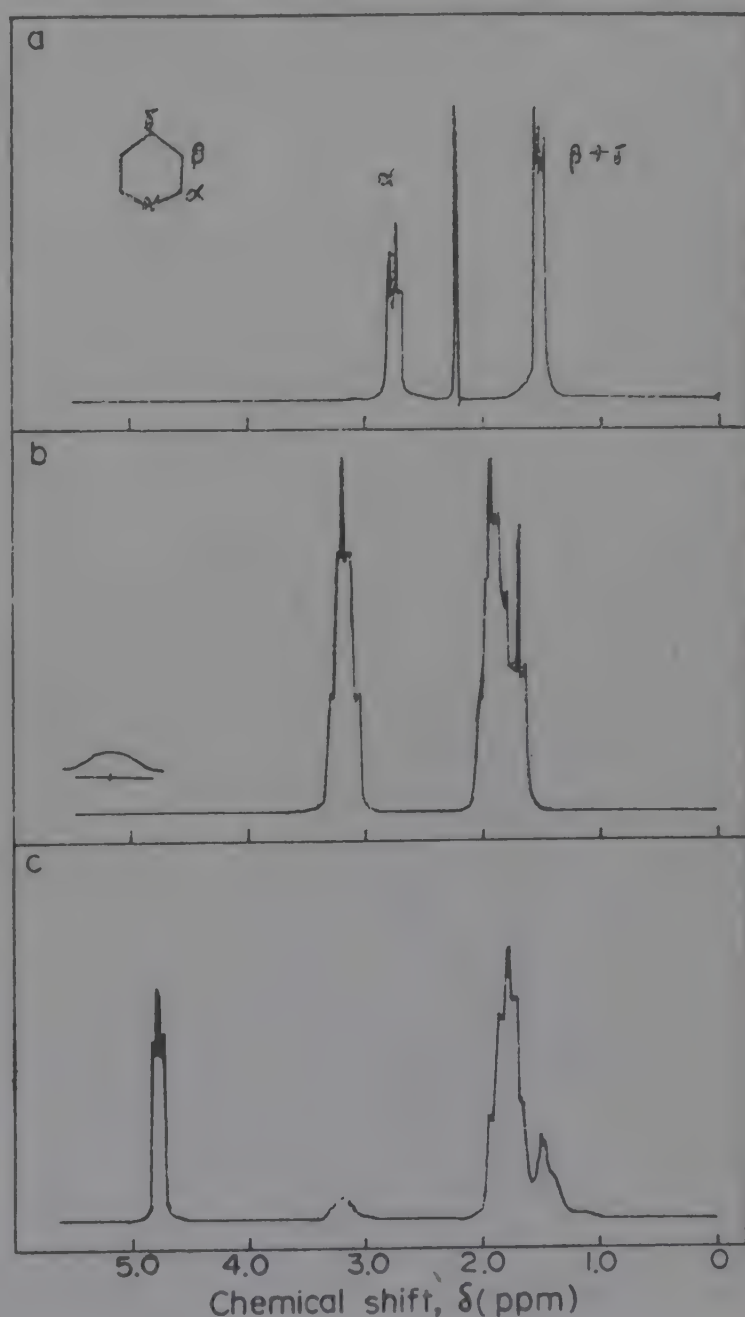


Fig. 1. The NMR spectra of free piperidine(a), piperidine hydrochloride(b) and the green compound(IV) (c) in dichloromethane.

ated complexes shown in Fig. 2 are also in accord with the NMR data. It is seen in Fig. 2c and d that the infrared spectrum of the green

product(IV) includes all the characteristic bands exhibited by piperidine hydrochloride. Among the additional bands originated from the green-component the band at  $630\text{ cm}^{-1}$  not observed in any other spectra should be noticed. The Ti—N stretching mode<sup>15</sup> is generally cited as appearing

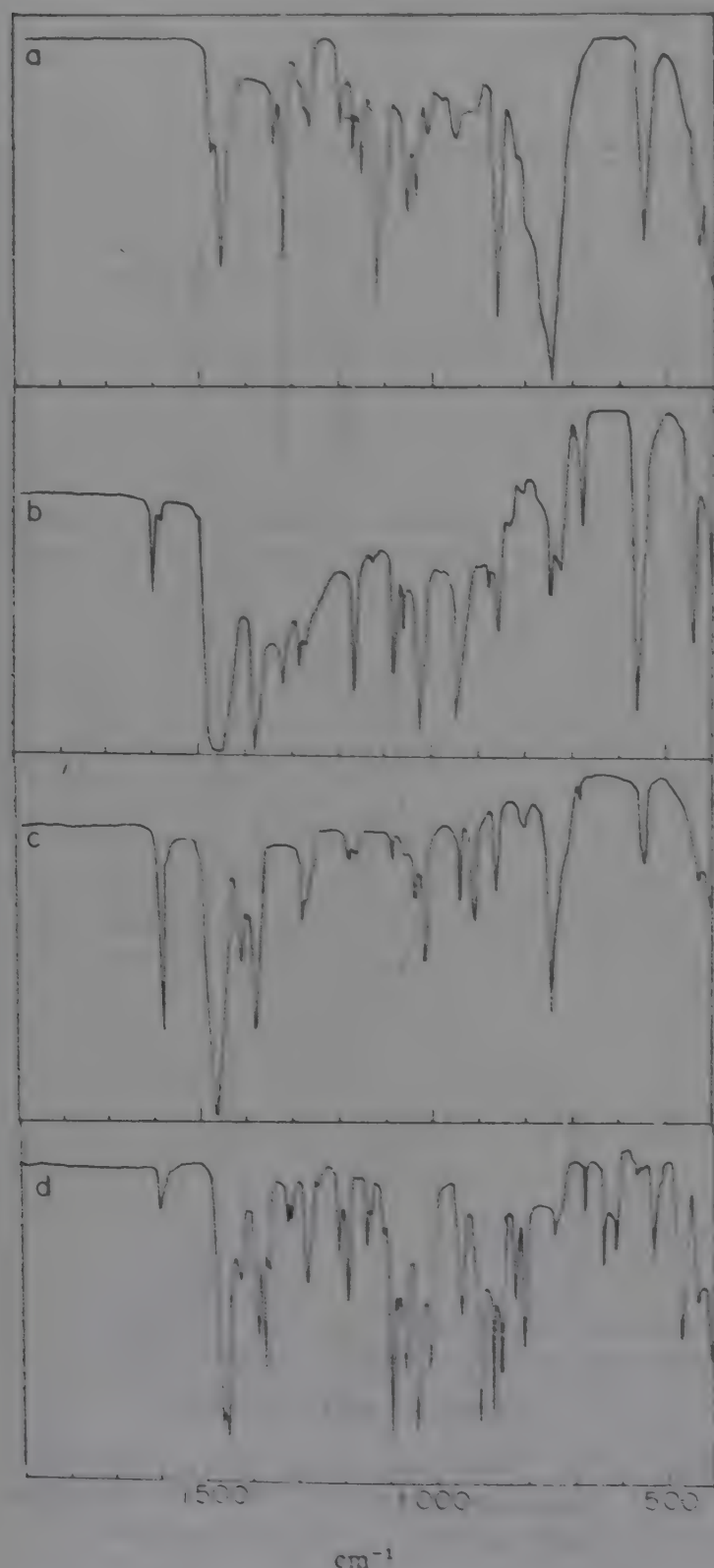
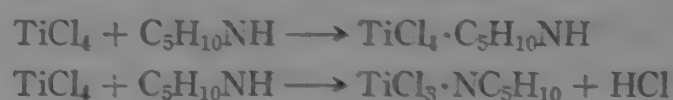


Fig. 2. The IR spectra of free piperidine(a), piperidine hydrochloride(b), the yellow product (I) (c) and the green product(IV) (d) in nujol mull.

in the range  $600\sim 650\text{ cm}^{-1}$  and as such the band at  $630\text{ cm}^{-1}$  indicates Ti—N bond formation by ligand substitution of titanium tetrachloride with piperidine. Therefore, it may be concluded that the green product(IV) is a crystal mixture composed of the green complex  $\text{TiCl}_3\cdot\text{NC}_5\text{H}_{10}$  and a small amount of the white piperidine hydrochloride. A few attempts to purify the green compound by recrystallization was not successful because of its partial decomposition during redissolution in the solvent.

In conclusion, when titanium tetrachloride and piperidine are directly reacted in solution, both the addition and substitution reactions occur simultaneously as in the following:



The addition reaction proceeds very rapidly and is completed in minutes while the substitution reaction takes place slowly yielding hydrogen chloride which is consumed to form piperidine hydrochloride slightly soluble in dichloromethane.

Finally, the greenish yellow product(II) should be commented. The results of chemical analysis of this product were not consistent depending of the reaction conditions and it seems probably a mixture of the addition compound, piperidine hydrochloride and the green substituted complex.

#### Reaction between $\text{TiCl}_4$ and Diphenylamine.

When titanium tetrachloride was reacted with diphenylamine in solution the reaction proceeded somewhat similar to the reaction with piperidine. However, contrary to the case of piperidine no diphenylamine hydrochloride was separated in pure form during the reaction process. The addition was completed also very rapidly yielding a yellow crystalline product(V) but the replacement reaction with diphenylamine pro-



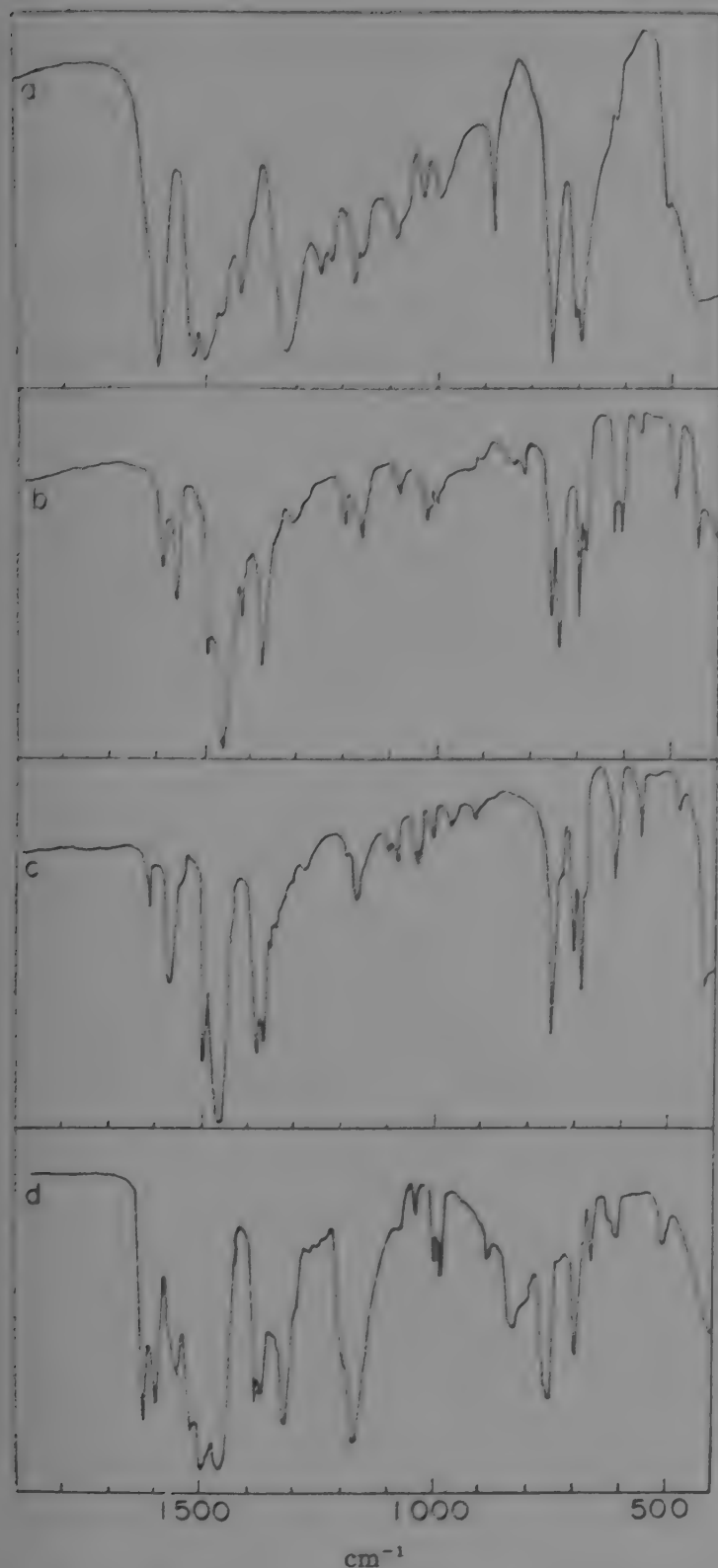


Fig. 3. The IR spectra of free diphenylamine(a), its hydrochloride(b), the yellow compound V (c) and the green product (VII)(d) in nujol mull.

ceeded much slower than with pi peridine. The analysis of this addition compound(V) obtained by immediate filtering after mixing has been found to be a pure equimolar adduct  $\text{TiCl}_4 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$  (found (%): Ti, 12.0; Cl, 38.0. Calc. (%): Ti, 13.3; Cl, 39.5).

The isolation of such a relatively pure addition

compound could be achieved probably because the substitution rate was so slow that the coprecipitation by the resulting diphenylamine hydrochloride was not significant. On the other hand, the product(VI) was not consistent in its composition depending on the reaction conditions and must be a complicated mixture of more than two compounds. However, the dark green product(VII) resembling in appearance the reported<sup>12,13</sup> monosubstituted species  $\text{TiCl}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  could be identified to be a binary mixture of the color component  $\text{TiCl}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  and diphenylamine hydrochloride.

The infrared spectra of diphenylamine and the related complexes given in Fig. 3 support such a conclusion. The spectrum of the product (VII) in Fig. 3d shows evidently the inclusion of the hydrochloride(Fig. 3b). In fact, its analytical data(Ti, 11.3 %; Cl, 30.0 %) could be fit to the composition of a binary mixture of 67 %  $\text{TiCl}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  and 33 %  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$  (Theory: Ti, 11.3 %; Cl, 29.2 %). It was also difficult to purify the substituted complex by recrystallization since the mixed product was only slightly soluble in organic solvents.

### Reference

1. M. Antler and A.W. Laubengayer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 5250(1955).
2. J. Archambault and R. Rivest, *Can. J. Chem.*, **36**, 1461(1958).
3. D.C. Bradley and E.G. Torrible, *Can. J. Chem.*, **41**, 134(1963).
4. H. Weingarten and J.R. Van Wazer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 724(1965).
5. R. Feld and P.L. Cowe, "The Organic Chemistry of Titanium", Butterworths, London (1965).
6. R.T. Cowdell and G.W.A. Fowles, *J. Chem. Soc.*, 2522(1960).
7. O.C. Dermer and W.C. Fernelius, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **221**, 83(1934).

8. G.W.A. Fowles, Proc. Symp. Chem. Coord. Compds, Agra, India, pt. 2, 41, 1960.
9. D.C. Bradley and I.M. Thomas, *Canad. J. Chem.*, **38**, 3857(1960).
10. D.C. Bradley and I.M. Thomas, *Proc. Chem. Soc.*, 225(1959).
11. D. C. Bradly and I.M. Thomas, *Canad. J. Chem.*, **40**, 449(1962).
12. H. Bürger and H.J. Neese, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **365**, 243(1969).
13. E. Benzing and W. Kornicker, *Chem. Ber.*, **94**, 2263(1961).
14. Y.S. Uh, H. Lee and Y.S. Sohn, *J. Korean Chem. Soc.*, **17**, 115(1973).
15. D.C. Bradley and M.H. Gitlitz, *J. Chem. Soc.*, (A), 980(1969).



## 유기티탄 화학(제 4 보). $\text{TiCl}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 및 $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 의 분자 및 전자구조

李 厚 成 · 魚 勇 善 · 孫 蓮 秀\*

한국과학기술연구소

(1974. 9. 12 접수)

## Organotitanium Chemistry(IV). The Molecular and Electronic Structure of $\text{TiCl}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ and $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$

Hoosung Lee, Young Sun Uh and Youn Soo Sohn\*)

Korea Institute of Science and Technology, Seoul, Korea

(Received Sept. 12, 1974)

**요 약.**  $\text{TiCl}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  및  $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  의 분자량 측정과 전자 흡수스펙트럼을 고찰함으로써 이들 두 유기-리탄 화합물들의 용액 상태에서의 분자 및 전자구조에 대하여 연구하였다.  $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  는 고체상태에서는 이합체로 존재하지만 분자량 측정 결과 묽은 용액에서는 단위체로 완전해리되며  $\text{TiCl}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  도 8 mM 농도에서 해리를 시작함을 알수 있었다. 따라서 이들 두 착화합물은 묽은 용액에서 5 배위 착화합물로 존재하며 분자구조는 trigonalbipyramid 으로 생각된다.

두 화합물의 전자 흡수스펙트럼은 자외부쪽에 똑같은 진동구조를 갖는 벤젠고리 특유의 흡수밴드를 나타내며 가시부에서는  $\text{TiCl}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  의 경우 26.8 kK 에  $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  는 29.6 kK 에 각각 흡수 밴드를 나타낸다. 이가시부 흡수밴드는 리간드에서 금속쪽으로 전하이전에 의한  ${}^1A_1'' \rightarrow {}^1E'$  or  ${}^1E''$  전이로 생각된다.

**Abstract.** The molecular and electronic structures of  $\text{TiCl}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  and  $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  have been studied by employing cryoscopic and electronic spectroscopic methods. The cryoscopic data have shown that the dimeric tetraphenoxytitanium(IV) phenolate in solid undergoes complete dissociation into monomer in solution and also the chlorocomplex starts dissociation around the concentration of 8 m mole/l. Therefore, these two Ti-complexes are pentacoordinated in dilute solution and the local symmetry of the titanium ion in these complexes seems to be trigonalbipyramid.

The electronic spectra of  $\text{TiCl}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  and  $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  each show two band systems, one vibration-structural band characteristic of the aromatic ring in the near UV and another visible band at 26.8 kK, 29.6 kK, respectively, which are assigned as a ligand to metal charge transfer band corresponding to  ${}^1A_1'' \rightarrow {}^1E'$  or  ${}^1E''$  transition.

\* To whom inquiry should be addressed

## Introduction

Preparations of tetraphenoxytitanium(IV) and halogenophenoxytitanium(IV) complexes were early described by several authors<sup>1~4</sup>. However, no study on their molecular and crystal structures has been reported until very recent years. According to the X-ray diffraction study by Svetich and Voge<sup>5</sup> the structure of tetraphenoxytitanium(IV) phenolate is a dimer bridged by two phenoxy-oxygen atoms so that the titanium atom is six-coordinated for a distorted octahedron, while Watenpaugh and Cauphlan<sup>6</sup> have shown dichlorodiphenoxytitanium(IV) is also dimeric but each titanium is pentacoordinated.

A study on the electronic spectra of phenoxytitanium complexes<sup>7</sup> was recently reported but its interpretation was attempted simply assuming tetrahedral structure, since no definite evidence was available for their molecular structure at that time. In this paper we wish to present the results of our study on the molecular and electronic structures of  $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  and  $\text{TiCl}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  employing cryoscopic and spectroscopic methods.

## Experimental

All the reactants and solvents used were dried or purified as described previously.<sup>8</sup> Chemical reactions and physical measurements of phenoxytitanium complexes were also performed in thoroughly dried state under inert atmosphere.

Tetraphenoxytitanium(IV) phenolate,  $\text{Ti}(\text{O}\phi)_4 \cdot \phi\text{OH}$ , was prepared from reaction of pure titanium tetrakisopropoxide(K & K Lab. Inc.) and excess phenol. While the reacting mixture was heated, the resultant isopropyl alcohol was eliminated under vacuum. The product was subjected to recrystallization twice in a solvent pair of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -*n*-hexane and a reddish orange crystalline

compound was obtained.

*Chemical anal.* (%): C, 69.4; H, 5.08; Ti, 9.35 (Theory of  $\text{Ti}(\text{O}\phi)_4 \cdot \phi\text{OH}$  (%): C, 70.40; H, 5.10; Ti, 9.32).

Chlorotriphenoxytitanium(IV) phenolate,  $\text{TiCl}(\text{O}\phi)_3 \cdot \phi\text{OH}$ , was prepared by homogeneous solution reaction of  $\text{TiCl}_4$  and excess phenol in dichloromethane. Addition of *n*-hexane to the reaction mixture resulted in slow crystallization of a dark reddish brown complex, which was recrystallized twice in benzene-*n*-hexane pair. With a large excess of phenol under a more vigorous temperature condition (heating to boiling), the same product was yielded.

*Chemical anal.* (%): Ti, 10.58; Cl, 7.77; C, 61.3; H, 5.09 (Theory of  $\text{TiCl}(\text{O}\phi)_3 \cdot \phi\text{OH}$  (%): Ti, 10.49; Cl, 7.76; C, 63.05; H, 4.63).

The molecular weight of the titanium complexes in benzene (1~10 mM) was determined cryoscopically using the specially built equipment as was described in detail in other paper<sup>9</sup>.

The UV-visible spectra of the Ti-complexes were measured in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -*n*-hexane solution or in benzene using Cary Model 14 Spectrophotometer and 1.0 cm standard quartz cell.

## Results and Discussion

The molecular weight of tetraphenoxytitanium(IV) and chlorotriphenoxytitanium(IV) phenolates has been determined in benzene at different concentrations and the results are shown in Fig. 1. The measured molecular weight (480) of tetraphenoxytitanium(IV) phenolate is shown to be almost constant in the range 1~10 mM and is close to the theoretical value (514.4) of the monomeric form. Such a result certainly indicates that the dimeric form of tetraphenoxytitanium(IV) phenolate in solid state completely dissociates into monomer in solution in the range at least below 10 mM.

On the other hand the cryoscopic data of chlo-



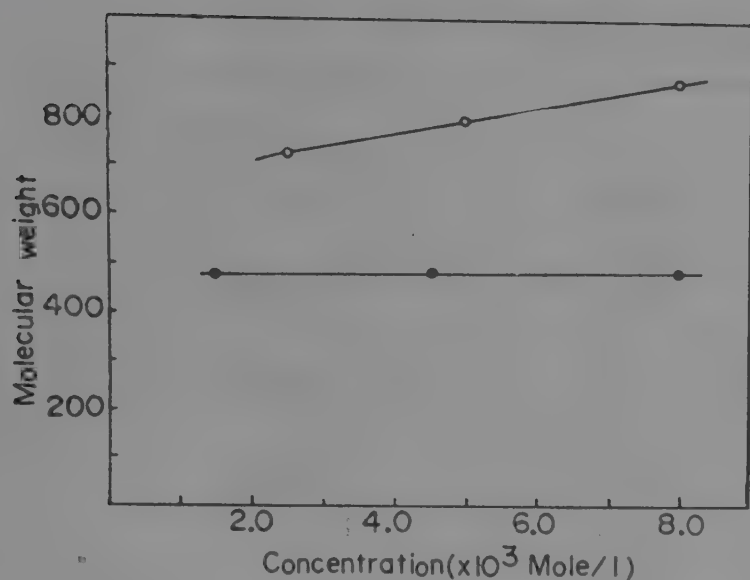


Fig. 1. Molecular weights of  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4 \cdot \text{PhOH}$  (●) and  $\text{TiCl}(\text{O}i\text{Pr})_3 \cdot \text{PhOH}$  (○).

rotriphenoxytitanium(IV) phenolate are concentration-dependent and the measured value (870) at 8 mM is found to be nearly the double of the expected molecular weight (456.8) of the monomer,  $\text{TiCl}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  and as such shows the dimeric nature of this chloro-complex at higher molar concentration. However, the gradually decreasing tendency at lower concentration suggests that molecular dissociation partly occurs and probably also a further dissociation into monomer may be reached in more dilute solution. Therefore, it seems that chlorotriphenoxytitanium(IV) phenolate exists also as dimeric form in solid state but dissociates into monomer in solution only less easily than the tetraphenoxy-complex.

The local symmetry of the titanium ion in the dimeric tetraphenoxytitanium(IV) phenolate was found to be octahedral as was mentioned earlier<sup>5</sup>. However, when this dimer dissociates in solution as the cryoscopic data show, its molecular symmetry must also be changed. The resultant pentacoordinate monomer must be either trigonal bipyramidal or tetragonal pyramidal, but in view of general nature of pentacoordinated Ti-complexes which are found to be the former in most cases,<sup>6,10</sup> the possibility of the tetragonal pyramidal form may be excluded.

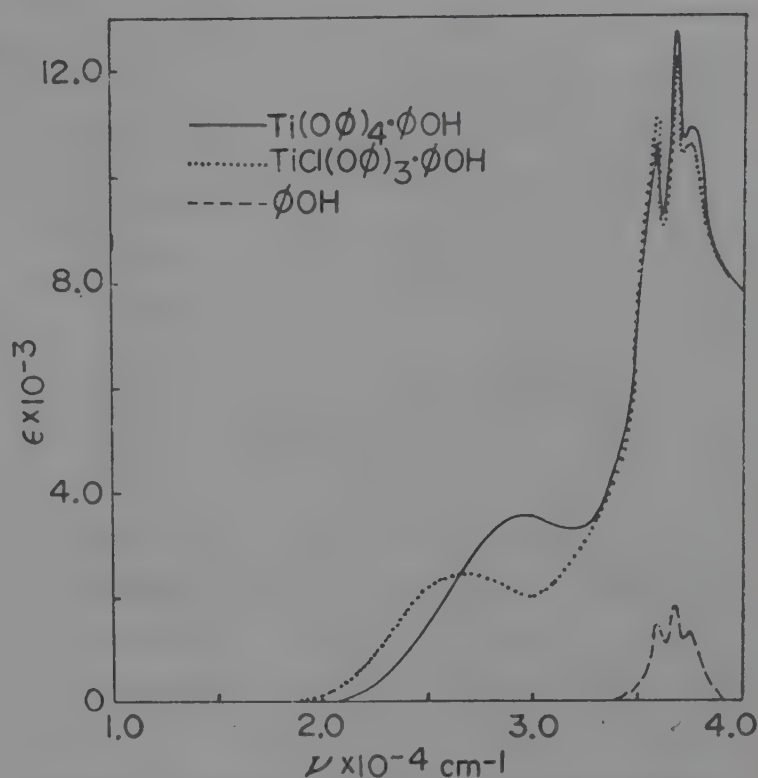


Fig. 2. Electronic spectra of Ti-complexes in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -hexane.

Now the electronic spectra of the Ti-complexes may be examined. Their electronic spectral data are given in Fig. 2 and in Table 1 together with the data of free phenol. The two Ti-phenolates show a very similar spectral pattern in which there are two band systems, one with vibrational structure and the other structureless, whereas the free phenol shows only one structural band characteristic of its parent ring. The spectral similarity of the two Ti-complexes confirms as expected the resemblance of the two compounds in molecular and electronic structures.

Although the intensity of the structural bands of the Ti-complexes appears much higher than that of the free phenol system, their band structure and positions are all identical. Furthermore, if the band intensity of the Ti-complexes is divided by the number of aromatic rings involved in each molecule and is corrected for the tailing by the adjacent visible bands, there is no remarkable enhancement of band intensity from the value of free phenol. Therefore, the electronic transition associated with this band system has probably the same origin as that of the free phenol band which

Table 1. UV-visible spectral data.

Compound	$\nu_{\max}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\epsilon_{\max}$	Assignment
Ti(OO) <sub>4</sub> ·OOH	29,600	3,550	<sup>1</sup> A <sub>2</sub> → <sup>1</sup> E' or <sup>1</sup> E''
	35,970	10,700	} <sup>1</sup> A→ <sup>1</sup> L <sub>b</sub>
	36,830	12,800	
	37,670	11,000	
TiCl(OO) <sub>3</sub> ·OOH	26,800	2,500	<sup>1</sup> A <sub>1</sub> → <sup>1</sup> E' or <sup>1</sup> E''
	35,970	11,200	} <sup>1</sup> A→ <sup>1</sup> L <sub>b</sub>
	36,830	12,200	
	37,670	10,600	
OOH	35,970	1,500	} <sup>1</sup> A→ <sup>1</sup> L <sub>b</sub>
	36,830	1,780	
	37,670	1,260	

is well known to be a secondary band <sup>1</sup>A→<sup>1</sup>L<sub>b</sub> (<sup>1</sup>A<sub>1g</sub>→<sup>1</sup>B<sub>2u</sub>) localized in the aromatic ring.<sup>11</sup> The fact that the vibrational structure is still retained in this system and there is no noticeable change of the absorption energy implies that the electronic structure of the phenol aromatic ring is not significantly affected by coordinating through oxygen atom to the metal.

More important is the structureless visible bands of tetraphenoxy- and chlorotriphenoxytitanium (IV) phenolates located at 29,600 and 26,800cm<sup>-1</sup> respectively. These broad bands are missing in free phenol, and consequently must be associated with Ti-phenol coordination band. The aromatic rings may be disregarded from consideration of Ti—O bonding, since their electrons are highly localized and not affected by the coordination. Thus only the local symmetry around the metal atom discussed earlier may be considered. The local symmetry of titanium ion in both phenolates is approximately octahedral in solid or in concentrated solution, and the molecular orbitals for the local TiL<sub>6</sub> (L=O or Cl) may be represented following the general scheme of MX<sub>6</sub> type<sup>12</sup> as shown in Fig. 3. However, it has already been mentioned above that in the spectroscopic concentration (~0.1mM) the Ti-complexes undergo complete

dissociation into monomer and the local symmetry changes from octahedral(O<sub>h</sub>) to trigonal bipyramidal form(D<sub>3h</sub>). In order to interpret the spectra based on the molecular orbital scheme, only the relevant orbitals concerning the transition may be modified according to symmetry change of the appropriate orbitals. The molecular orbitals highest occupied and lowest empty modified according to D<sub>3h</sub> point group are shown in Fig. 4.

Since all ligand orbitals are filled and the metal orbitals are empty, the lowest energy band would arise from one electron transition from (a<sub>2</sub>' + 2e'') to e'', that is, (a<sub>2</sub>' + 2e'')<sup>10</sup>e''<sup>0</sup>→(a<sub>2</sub>' + 2e'')<sup>9</sup>e''<sup>1</sup>. Such a transition corresponds to a state transition <sup>1</sup>A<sub>1</sub>''→<sup>1</sup>E' or <sup>1</sup>E'', which is allowed. Therefore, the visible bands of the Ti-complexes may be assigned to a ligand to metal charge transfer(L→M) corresponding to <sup>1</sup>A<sub>1</sub>''→<sup>1</sup>E' or <sup>1</sup>E'' transition.

The molar extinction coefficients of the visible bands at 29,600(ε=3,500) and 26,800cm<sup>-1</sup>(ε=2,500) in the Ti-complexes are relatively low compared with that of fully allowed organic π→π\* transitions (ε>10,000). However, in many cases of inorganic or organometallic complexes the oscillator strength of allowed bands appears smaller. For example, in ruthenium and osmium halides<sup>13,14</sup> the molar extinction coefficients of



the  $\pi \rightarrow t_{2g}$  bands resembling the  $L \rightarrow M$  transition in the Ti-complexes are in the range of  $\epsilon = 1000 \sim 8000$ .

Finally, the difference in the spectra of the two Ti-complexes may be commented. The  $L \rightarrow M$  charge transfer band of chlorotriphenoxytitanium (IV) phenolate appears at slightly lower energy than the tetraphenoxy complex. The reason seems to be due to the lower electronegativity of chlorine

atom than that of oxygen. Although the chlorine ligand is not distinguished from the other phenolic oxygen atoms as far as Ti-local symmetry is concerned, its less electronegativity may induce more easily the  $L \rightarrow M$  charge transfer transition.

## References

1. G.P. Lutschinsky and E.S. Altmann, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **225**, 321(1935).
2. von H. Funk and E. Rogler, *Z. Anorg. Chem.*, **252**, 323(1944).
3. Kraitzer, McTaggart and Winter, *Aust. Dept. Munitions, Paint Notes*, **2**, 304(1947).
4. Verma and Mehrotra, *J. Indian Chem. Soc.*, **38**, 147(1961).
5. G.W. Svetich and A.A. Voge, *Chem. Comm.*, 676(1971).
6. K. Watenpaugh and C.N. Cau-phlan, *Inorg. Chem.*, **5**, 1782 (1966).
7. C. Dijkgraaf and J.P.G. Rousseau, *Spectrochim. Acta*, **25A**, 1831(1969).
8. Y.S. Uh, H. Lee and Y.S. Sohn, *J. Korean Chem. Soc.*, **17**, 115(1973).
9. C.H. Pyun and Y.S. Sohn,

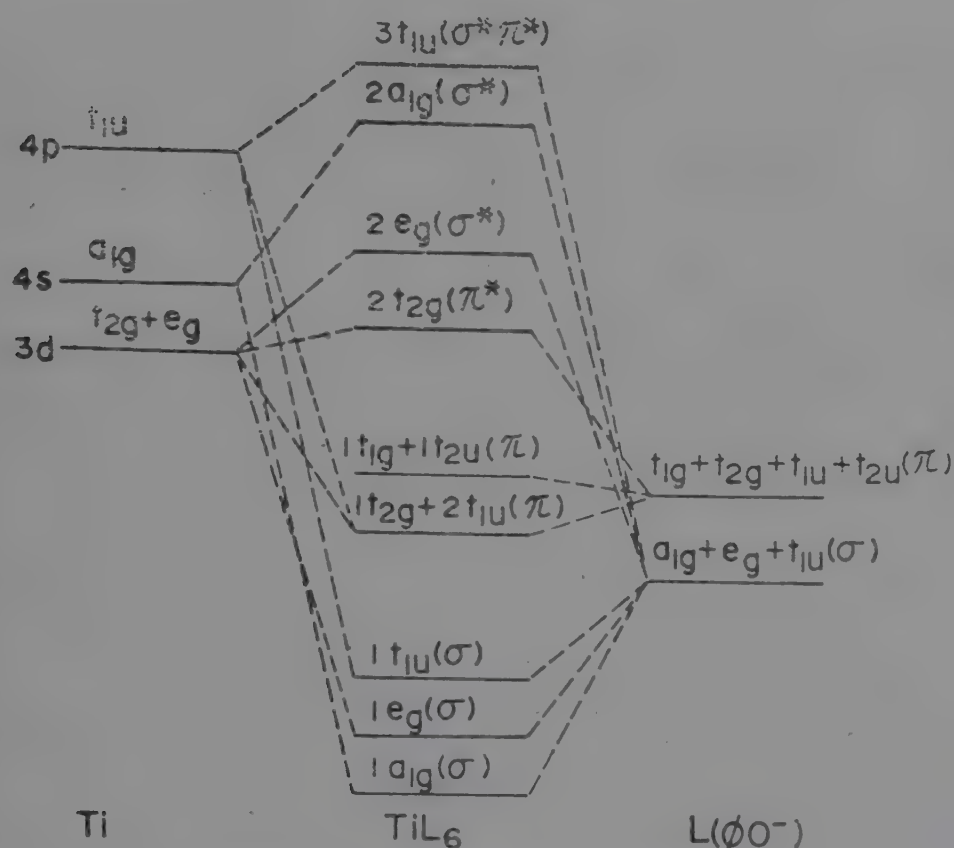


Fig. 3. The molecular orbital scheme of octahedral  $TiL_6$ .

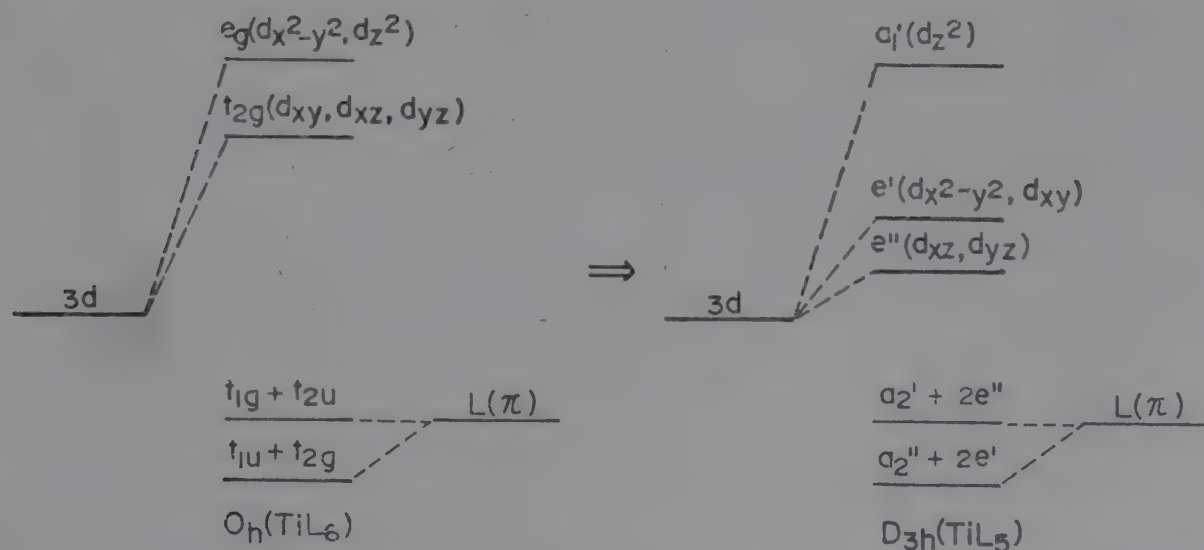


Fig. 4. Correlation of important energy levels of octahedral  $TiL_6$  and trigonal-bipyramidal  $TiL_5$ .

- J. Korean Chem. Soc.*, 18, 126(1974).
10. F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Adv. Inorg. Chem.," 3rd Ed. Int. Pub. P. 809, 1972.
11. H. H. Jaffe and M. Orchin, "Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy", P. 247, John Wiley and Sons, Inc., 1972.
12. A. B. P. Lever, "Inorg. Electronic Spect.", P. 197, Elsevier Pub. Co., 1968.
13. C. K. Jørgensen, *Mol. Phys.*, 2, 309(1959).
14. C. K. Jørgensen, *Advan. Chem. Phys.*, 5, 33 (1963).



# Polarization of Liquids†

C. K. YUN‡ and A. G. FREDRICKSON

Department of Chemical Engineering and Materials Science  
University of Minnesota  
Minneapolis, Minnesota 55455

*Received November 2, 1972; in revised form January 17, 1973*

**Abstract**—Liquid media composed of structured particles may be polarized in a variety of ways. Such polarization is usually accompanied by changes in the electromagnetic and the transport properties of the media. In this work, we propose an informal theory of polarizable liquids, which covers the whole range of polarizations from very weak (many ordinary liquids) to very strong (liquid crystals).

For a system composed of rigid and transversely isotropic particles, we write an equation of change of the particle density, from which the equations of moments, called the polarization tensors, are derived. By allowing the macroscopic properties to depend on the polarization tensors, one can predict the behavior of a liquid under the polarizing influences such as an electromagnetic field, shearing or proximity to an interface. Some of these predictions, made for strong polarizations, are found to give a good description of a number of electromagnetic and transport phenomena in liquid crystals of nematic type.

## 1. Introduction

In classical continuum theory, a body of material is viewed as a set of points devoid of any structure. To remove this limitation of theory, one usually assigns some internal structure to each point. In this process, it seems natural to choose a model that is fairly close to known structures, such as molecules or atoms, of the material. A difficulty in this approach is that, since a point in a continuous body represents a great number of elementary particles in its neighborhood, the assigned structure as such corresponds only to some statistical average of the structures of the particles. For example, suppose that we idealize each molecule of a material as a

† Presented at the Fourth International Liquid Crystal Conference, Kent State University, August 21–25, 1972.

‡ Present address: Department of Mathematics, The University of Strathclyde, Glasgow, Scotland.

director, called a microdirector, and assign a director field, called a macrodirector, to a body of the material. Then it is obvious that the spin of the macrodirector is not necessarily the same as the average of the spins of the microdirectors; this is best illustrated by the case of flow birefringence of liquids under a steady and simple shear. The notable success of Ericksen's<sup>(1)</sup> liquid crystal theory appears to be due to the fact that the macro and the microdirectors in liquid crystals coincide in most cases.

This work is aimed at obtaining a practical theory which is free of the foregoing difficulty. We proceed by assigning microstructures to elementary particles and obtaining the corresponding macrostructure as their statistical averages. Once this is done, dependence of material responses, such as the stress, on the assigned (macro) structure can be determined. The equation of change of macrostructure and the usual conservation laws of mass, momentum, angular momentum, and energy will then give a complete description of the material's behavior.

It is possible that a point of the body may be structureless and thus the classical continuum theory applies although its elementary particles are definitely structured. If such a point is subjected to various directing influences, such as a shear, an electromagnetic field, or proximity to an interface, then the particles may be aligned in a non-random fashion, resulting in some macrostructure. That is, the point may become polarized. The most obvious examples of polarizable or polarized media are provided by liquid crystals or mesophases. Also materials of polymeric constitution are certainly polarizable<sup>(2)</sup> and certain phenomena exhibited by water and other low-molecular weight liquids<sup>(3)</sup> may be the results of polarization.<sup>(4)</sup>

When a medium is composed of rigid and identical particles which are neither created nor destroyed, the macroscopic number density  $n$  of the particles is described by the usual equation of continuity:

$$\dot{n} + n(\nabla \cdot \mathbf{u}) = 0 \quad (1.1)$$

Here  $\dot{n}$  denotes the material derivative of  $n$  and  $\mathbf{u}$  is the so-called mass average velocity of the medium. Equation (1.1) follows from the principle of conservation of number of particles once  $n$  and  $\mathbf{u}$  are defined and the usual smoothness assumptions made.

Equation (1.1) is not a sufficient expression of the principle of



conservation of number of particles for media that are polarizable in the sense defined above, because the orientation of the particles is unaccounted for. A more general macroscopic number density and a correspondingly more general equation of continuity are needed. In the following, the requisite equation is given, constitutive equations for the fluxes that appear in it are suggested, and a set of quantities called the polarization tensors are introduced. The polarization tensors give a macroscopic description of the polarization of a medium.

## 2. The Equation of Continuity for Polarizable Media

We suppose that each particle of the medium is transversely isotropic about its major axis and we let the unit vector  $\mathbf{d}$  specify the direction in which that axis is oriented at any time. If there is no means by which the "head" of a particle may be distinguished from its "tail", then the sense of  $\mathbf{d}$  (that is,  $\mathbf{d}$  or  $-\mathbf{d}$ ) may be chosen arbitrarily and subsequent equations in which  $\mathbf{d}$  appears must reflect this arbitrariness of choice.

Consider the stationary five-dimensional domain shown in Fig. 1. All particles in this domain have their centers of mass contained in the sub-domain  $V$  and we let  $\mathbf{x}$  denote the position vector of a particle's center of mass with respect to an arbitrarily chosen origin. In a similar fashion, the tips of particle orientation vectors lie in the sub-domain  $\Omega$  on the surface of the unit sphere surrounding  $\mathbf{x}$ .

Define a number density function  $n_d(t, \mathbf{x}, \mathbf{d})$  such that  $n_d(t, \mathbf{x}, \mathbf{d}) dV d\Omega$  gives the number of particles with mass centers in the infinitesimal volume  $dV$  having the tips of their orientation vectors in the

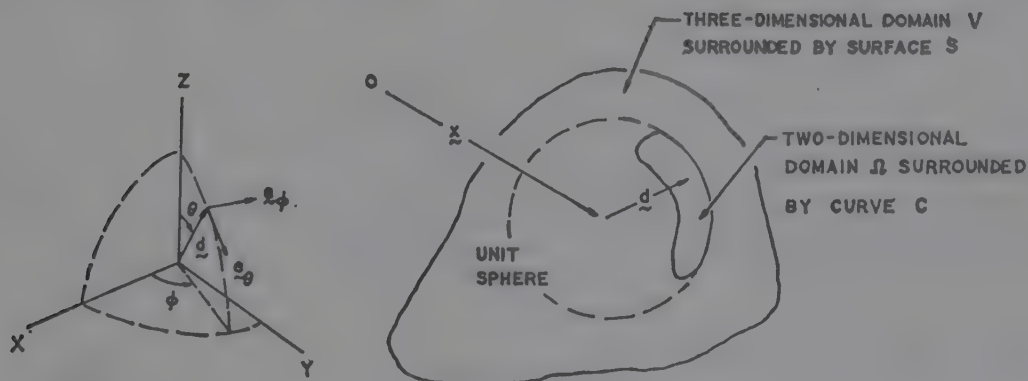


Figure 1

infinitesimal solid angle  $d\Omega$ . The ordinary density function,  $n(t, \mathbf{x})$ , is just

$$n(t, \mathbf{x}) = \oint_{4\pi} n_{\mathbf{d}}(t, \mathbf{x}, \mathbf{d}) d\Omega \quad (2.1)$$

Hence, one can define a normalized density  $f(t, \mathbf{x}, \mathbf{d})$  such that

$$f(t, \mathbf{x}, \mathbf{d}) = \frac{n_{\mathbf{d}}(t, \mathbf{x}, \mathbf{d})}{n(t, \mathbf{x})} \quad (2.2)$$

Let  $\mathbf{v}(t, \mathbf{x}, \mathbf{d})$  and  $\boldsymbol{\omega}(t, \mathbf{x}, \mathbf{d})$  be the velocity of the center of mass and the spin, respectively, of a particle with orientation vector  $\mathbf{d}$  and position vector  $\mathbf{x}$  at time  $t$ . Then the principle of conservation of number of particles applied to the five-dimensional domain shown in Fig. 1 yields

$$\frac{d}{dt} \int_V \int_{\Omega} n_{\mathbf{d}} d\Omega dV = - \int_{\Omega} \oint_S n_{\mathbf{d}} \mathbf{v} \cdot \mathbf{v}_s dS d\Omega - \int_V \oint_C n_{\mathbf{d}} (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{d}) \cdot \mathbf{v}_c dC dV \quad (2.3)$$

where  $\mathbf{v}_s$  and  $\mathbf{v}_c$  are the outer normal vectors to the bounding surface  $S$  of  $V$  and the bounding curve  $C$  of  $\Omega$ , respectively. When the usual smoothness assumptions are made, this equation may be changed with the aid of the divergence theorem to the differential equation

$$\frac{\partial n_{\mathbf{d}}}{\partial t} + \nabla \cdot (n_{\mathbf{d}} \mathbf{v}) + \nabla_{\mathbf{d}} \cdot (n_{\mathbf{d}} \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{d}) = 0 \quad (2.4)$$

where  $\nabla_{\mathbf{d}}$  is the two-dimensional gradient operator (see the Appendix).

Equation (2.4) is the first form of the generalized equation of continuity; the usual equation of continuity (i.e., Eq. (1.1)) is obtained from it by integrating each term over all possible orientations of  $\mathbf{d}$ . Here, identity (A.17) of the Appendix must be used, and one defines the mass-average velocity by

$$\mathbf{u} = \langle \mathbf{v} \rangle = \oint_{4\pi} f \mathbf{v} d\Omega \quad (2.5)$$

Thus, the mass-average velocity is also the average of the particle velocities over the distribution of orientations.

### 3. Fluxes of Orientation

The velocity of the medium in the neighborhood of position vector  $\mathbf{x}$



at time  $t$  is just the mass-average velocity,  $\mathbf{u}$ ; the spin of the medium in the neighborhood of position vector  $\mathbf{x}$  at time  $t$  is the vorticity:

$$\boldsymbol{\omega}_0 = \frac{1}{2} \nabla \times \mathbf{u} \quad (3.1)$$

In the presence of polarizing influences, the velocity of the particles ( $\mathbf{v}$ ) will not necessarily correspond to the velocity of the medium ( $\mathbf{u}$ ) nor will the spin of the particles ( $\boldsymbol{\omega}$ ) necessarily be synchronized with the spin of the medium ( $\boldsymbol{\omega}_0$ ). This will give rise to a flow or flux of orientation in the medium. We define the translational and rotational parts of this flux by

$$\mathbf{j}_T = (\mathbf{v} - \mathbf{u})f \quad (3.2)$$

$$\mathbf{j}_R = (\boldsymbol{\omega} - \boldsymbol{\omega}_0) \times \mathbf{d}f \quad (3.3)$$

Because of the definition of the flux  $\mathbf{j}_T$ , one finds that

$$\oint_{4\pi} \mathbf{j}_T d\Omega = \mathbf{0} \quad (3.4)$$

The equation of continuity (Eq. (2.4)) may be rewritten in terms of the fluxes; the result is

$$\dot{f} + \nabla_{\mathbf{d}} \cdot (f \boldsymbol{\omega}_0 \times \mathbf{d}) + \frac{1}{n} \nabla \cdot (n \mathbf{j}_T) + \nabla_{\mathbf{d}} \cdot \mathbf{j}_R = 0 \quad (3.5)$$

This form will be more useful in our subsequent considerations.

#### 4. Constitutive Equations for the Fluxes of Orientation

In a rigorous formulation of the problem, the constitutive relations for the fluxes  $\mathbf{j}_T$  and  $\mathbf{j}_R$  should be found by solving the balance equations for momentum and angular momentum, somewhat as Condiff and Dahler<sup>(5)</sup> have described. Here, however, we shall assume that such balance equations reduce to force and torque balances for each particle, presumably by neglecting acceleration terms, such that each flux can be expressed as the sum of a diffusion flux—that is, a flux due to random, thermal motions—and a linear superposition of fluxes due to polarizing influences. We shall also assume that any coupling between rotational and translational motions can be neglected. Then the assumed constitutive equations are

$$\mathbf{j}_T = -D_T \nabla f + \alpha_T (\mathbf{g} - \langle \mathbf{g} \rangle) f \quad (4.1)$$

$$\mathbf{j}_R = -D_R \nabla_{\mathbf{d}} f + \alpha_R \mathbf{l} \times \mathbf{d}f + \gamma f \mathbf{d} \cdot \mathbf{D} \cdot \nabla_{\mathbf{d}} \mathbf{d} \quad (4.2)$$

and these correspond to the constitutive equations calculated by Condiff and Dahler.<sup>(5)</sup> In these equations,  $\mathbf{g}$  and  $\mathbf{l}$  are the force and the torque, respectively, that an electromagnetic field  $\mathbf{h}$  (electric or magnetic) exerts on a particle,

$$\mathbf{D} = \frac{1}{2}[\nabla\mathbf{u} + (\nabla\mathbf{u})^\dagger]$$

is the rate of strain dyadic,  $D_T$ ,  $D_R$ ,  $\alpha_T$ , and  $\alpha_R$  are phenomenological coefficients, the first pair being called diffusion coefficients and the second pair being called mobilities, and  $\gamma$  is a dimensionless constant that depends on the particle geometry. The rotational diffusion coefficient and mobility are related by Einstein's formula

$$D_R = \alpha_R kT \quad (4.3a)$$

where  $k$  is Boltzmann's constant. If the part  $-D_T \nabla f$  of  $\mathbf{j}_T$  is due to a diffusive motion alone, then the translational diffusion coefficient and mobility are also related by Einstein's formula

$$D_T = \alpha_T kT \quad (4.3b)$$

Equation (4.3b) may not be true in all cases, particularly in the case of mesophases. In mesophases, random motions undoubtedly contribute to the part  $-D_T \nabla f$  of  $\mathbf{j}_T$ , but this effect is probably quite small in comparison with that of the long-range interactions between the particles which tend to align all particles. What we shall assume here is that this tendency for orientation to spread can be modelled as a diffusion process and characterized quantitatively by a diffusion coefficient. This motion was first introduced explicitly by Sullivan,<sup>(6)</sup> although it seems to be implicit in the work of Van Wyk.<sup>(7)</sup>

The last term on the right hand side of Eq. (4.2) represents the effect of a shear field on the rotational flux of orientation. In the absence of other polarizing influences, a spherical particle moving in a viscous medium will have a spin synchronized with the local spin of the fluid; i.e.,

$$\boldsymbol{\omega} - \boldsymbol{\omega}_0 = \mathbf{0} \text{ (spheres)}$$

On the other hand, a long, thin, rod-like particle will move such that its tips move with the fluid;<sup>(8)</sup> this implies that

$$\boldsymbol{\omega} - \boldsymbol{\omega}_0 = \mathbf{d} \times (\mathbf{d} \cdot \mathbf{D}) \text{ (rods)}$$

For particles of intermediate shape, we postulate that

$$\boldsymbol{\omega} - \boldsymbol{\omega}_0 = \gamma \mathbf{d} \times (\mathbf{d} \cdot \mathbf{D})$$



## POLARIZATION OF LIQUIDS

where  $\gamma$  is a dimensionless geometric factor, being 0 for a sphere or 1 for a rod. For a prolate spheroid, Jeffery's calculation would give

$$\gamma = \frac{a^2 - 1}{a^2 + 1} \quad (4.5)$$

where  $a$  is the ratio of the length of the major axis to the length of the minor axis. Thus, the contribution of the polarizing influence of a shear field to the rotational orientation flux is

$$f\gamma[\mathbf{d} \times (\mathbf{d} \cdot \mathbf{D})] \times \mathbf{d} = \gamma f \mathbf{d} \cdot \mathbf{D} \cdot \nabla_{\mathbf{d}} \mathbf{d}$$

where the identities (A.5) and (A.6) of the Appendix have been used.

The constitutive equations given above are not useful unless further hypotheses to relate the force,  $\mathbf{g}$ , and the torque,  $\mathbf{l}$ , to the field,  $\mathbf{h}$  are advanced. Here, we shall assume that the force is independent of particle orientation so that

$$\mathbf{g} - \langle \mathbf{g} \rangle = \mathbf{0} \quad (4.6)$$

Next we assume that the material is linear and that the field is essentially uniform, so that

$$\mathbf{l} = [\boldsymbol{\chi} \cdot \mathbf{h} + \mathbf{p}] \times \mathbf{h} \quad (4.7)$$

where  $\boldsymbol{\chi}$  is the polarizability dyadic of the material and  $\mathbf{p}$  is its permanent dipole moment. Finally, with the hypotheses that particles are transversely isotropic, it must be true that

$$\boldsymbol{\chi} = \chi_t \boldsymbol{\delta} + (\chi_a - \chi_t) \mathbf{d} \mathbf{d} \quad (4.8)$$

$$\mathbf{p} = p \mathbf{d} \quad (4.9)$$

where  $\chi_t$  and  $\chi_a$  are the polarizabilities of the particle in the transverse and axial directions, respectively, and  $\boldsymbol{\delta}$  is the unit dyadic. Notice that if the particle has a permanent dipole moment, then the sense of the orientation vector can be chosen uniquely (cf. Sec. 2).

If we put

$$\mathbf{F} = \frac{(\chi_a - \chi_t)}{kT} \mathbf{h} \quad (4.10)$$

and

$$\mathbf{h}_p = \frac{p}{kT} \mathbf{h} \quad (4.11)$$

then the orientation fluxes become for the material just described:

$$\mathbf{j}_T = -D_T \nabla f \quad (4.12)$$

$$\mathbf{j}_R = -D_R \nabla_{\mathbf{d}} f + f \mathbf{d} \cdot (D_R \mathbf{F} + \gamma \mathbf{D}) \cdot \nabla_{\mathbf{d}} \mathbf{d} + D_R f \mathbf{h}_p \cdot \nabla_{\mathbf{d}} \mathbf{d} \quad (4.13)$$

where Eq. (A.6) of the Appendix has been used.

## 5. Moments: Polarization Tensors

In principle, one could solve subject to appropriate initial and boundary conditions the equation of continuity (3.5), with the fluxes written in terms of the distributions of orientation and its gradients by means of the constitutive Eqs. (4.12) and (4.13). In most cases, however, this goes beyond what is needed, and knowledge of the moments of the distribution of orientation is sufficient. In this section, we obtain the equations of change for the so-called polarization tensors, which are just the moments of the distribution of orientation.

Let  $z(\mathbf{d})$  be a function of  $\mathbf{d}$  which can be differentiated with respect to  $\mathbf{d}$  as many times as desired. The average of  $z$  will be a function of  $t$  and  $\mathbf{x}$ , and is defined by

$$Z(t, \mathbf{x}) \equiv \langle z(\mathbf{d}) \rangle \quad (5.1)$$

The equation of change for  $Z$  is obtained by multiplying both sides of Eq. (3.5) by  $z$  and integrating all terms over all possible orientations of  $\mathbf{d}$ . The result can be written as

$$\dot{Z} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_z + \sigma_z \quad (5.2)$$

Where the co-rotational time derivative,  $\dot{Z}$ , the flux,  $\mathbf{J}_z$ , and the source term,  $\sigma_z$ , are defined by

$$\dot{Z} = \dot{Z} - \langle (\boldsymbol{\omega}_0 \times \mathbf{d}) \cdot \nabla_{\mathbf{d}} z \rangle \quad (5.3)$$

$$\mathbf{J}_z = \oint_{4\pi} \mathbf{j}_T z d\Omega \quad (5.4)$$

and

$$\sigma_z = \oint_{4\pi} \mathbf{j}_R \cdot \nabla_{\mathbf{d}} z d\Omega \quad (5.5)$$

In order to obtain these results, the identity (A.18) of the Appendix must be used. It has also been assumed that the medium is incompressible.



We define a set  $k$ -adics  $\mathbf{P}^{(k)}$  that we call the polarization tensors:

$$\mathbf{P}^{(k)} = \langle \mathbf{d}^k \rangle, \quad k = 1, 2, 3, \dots \quad (5.6)$$

The equations of change for the polarization tensors are obtained by putting  $z = \mathbf{d}^k$  in Eqs. (5.2)–(5.5). The manipulations involved in reducing the formulas to the results given below are quite lengthy, and so are relegated to the Appendix. The results can be expressed most compactly if we define two tensor-valued functions  $\mathbf{G}^{(k)}$  and  $\mathbf{H}^{(k)}$  by

$$\mathbf{G}^{(k)}(\mathbf{P}^{(k)}; \mathbf{X}) = k(\mathbf{X} \cdot \mathbf{P}^{(k)})_s - k\mathbf{X}_s : \mathbf{P}^{(k+2)} \quad (5.7)$$

$$\mathbf{H}^{(k)}(\mathbf{P}^{(k)}; \mathbf{a}) = k(\mathbf{a}\mathbf{P}^{(k-1)})_s - k\mathbf{a} \cdot \mathbf{P}^{(k+1)} \quad (5.8)$$

Here,  $\mathbf{X}$  and  $\mathbf{a}$  are a second order tensor and a vector, respectively. The subscript  $s$  denotes the completely symmetric part of a tensor as defined in the Appendix.

The co-rotational derivative, the flux, and the source term for the case  $z = \mathbf{d}^k$  can then be written as

$$\dot{\mathbf{Z}} = \dot{\mathbf{P}}^{(k)} + \mathbf{G}^{(k)}(\mathbf{P}^{(k)}; \mathbf{W}) = \dot{\mathbf{P}}^{(k)} + k(\mathbf{W} \cdot \mathbf{P}^{(k)})_s \quad (5.9)$$

$$\mathbf{J}_z = -D_T \nabla \mathbf{P}^{(k)} \quad (5.10)$$

$$\sigma_z = \mathbf{G}^{(k)}(\mathbf{P}^{(k)}; \gamma \mathbf{D} + D_R \mathbf{F}) + \mathbf{H}^{(k)}(\mathbf{P}^{(k)}; D_R \mathbf{h}_p) - 6D_R \mathbf{A}^{(k)} \quad (5.11)$$

in which

$$\mathbf{W} = \frac{1}{2}[\nabla \mathbf{u} - (\nabla \mathbf{u})^\dagger] \quad (5.12)$$

is the vorticity tensor, and the  $\mathbf{A}^{(k)}$ , defined by

$$\mathbf{A}^{(k)} = \frac{k}{6}[(k+1)\mathbf{P}^{(k)} - (k-1)(\delta \mathbf{P}^{(k-2)})_s] \quad (5.13)$$

are called the anisotropy tensors.

The equation of change for the  $k$ th polarization tensor is thus

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{P}}^{(k)} = & D_T \nabla^2 \mathbf{P}^{(k)} + \mathbf{G}^{(k)}(\mathbf{P}^{(k)}; \mathbf{W}^\dagger + \gamma \mathbf{D} + D_R \mathbf{F}) + \\ & \mathbf{H}^{(k)}(\mathbf{P}^{(k)}; D_R \mathbf{h}_p) - 6D_R \mathbf{A}^{(k)} \end{aligned} \quad (5.14)$$

From the definitions of  $\mathbf{G}^{(k)}$  and  $\mathbf{H}^{(k)}$ , it will be seen that in general this equation for  $\mathbf{P}^{(k)}$  will also contain terms involving  $\mathbf{P}^{(k-1)}$ ,  $\mathbf{P}^{(k+1)}$ , and  $\mathbf{P}^{(k+2)}$ . Thus, in general we cannot find the polarization tensors by solving *successively* for  $\mathbf{P}^{(1)}$ , then for  $\mathbf{P}^{(2)}$ , etc.

## 6. Some Special Cases

We consider here a number of cases in which the medium is static; that is  $\mathbf{u} = \mathbf{0}$ , so that  $\mathbf{D}$  and  $\mathbf{W}$  also vanish and the co-rotational time derivative becomes the partial time derivative.

1) When the system considered is in a steady state with no applied electromagnetic field and its surface-to-volume ratio is very small so that polarization is uniform, Eq. (5.14) reduces to

$$\mathbf{A}^{(k)} = \mathbf{0} \quad (6.1)$$

This may be called the disoriented state; it implies a purely random distribution of particle orientations.

2) When polarization is spatially uniform and steady under the influence of an electromagnetic field, Eq. (5.14) reduces to

$$\mathbf{A}^{(k)} = \frac{1}{6}[\mathbf{G}^{(k)}(\mathbf{P}^{(k)}; \mathbf{F}) + \mathbf{H}^{(k)}(\mathbf{P}^{(k)}; \mathbf{h}_p)] \quad (6.2)$$

One can show that this equation in fact represents a Boltzmann distribution of the energy of particles in the field. The equation is also a recurrence formula for the polarization tensors, and from it we can show that all  $\mathbf{P}^{(k)}$  with  $k \geq 3$  can be expressed in terms of  $\mathbf{P}^{(1)}$  and  $\mathbf{P}^{(2)}$ . Thus, in this case only the first two polarization tensors need be considered.

3) When the electromagnetic field is changing in time but the polarization is uniform in space, Eq. (5.14) reduces to

$$\frac{1}{D_R} \frac{d\mathbf{P}^{(k)}}{dt} = \mathbf{G}^{(k)}(\mathbf{P}^{(k)}; \mathbf{F}) + \mathbf{H}^{(k)}(\mathbf{P}^{(k)}; \mathbf{h}_p) - 6\mathbf{A}^{(k)} \quad (6.3)$$

This is the equation used by Debye<sup>(9)</sup> in his dielectric theory.

4) When no electromagnetic field is applied, Eq. (5.14) for the case  $k = 2$  reduces to

$$\frac{\partial \mathbf{A}^{(2)}}{\partial t} = D_T \nabla^2 \mathbf{A}^{(2)} - 6D_R \mathbf{A}^{(2)} \quad (6.4)$$

This is a diffusion equation with a sink term and was proposed by Sullivan<sup>(6)</sup> for the description of the orientation in a nematic liquid crystal near an interface. In Eq. (6.4), a characteristic length,

$$L = \sqrt{D_T/6D_R} \quad (6.5)$$



appears; this is a measure of the distance to which an interfacial polarization will propagate into the bulk of the medium.

5) If no electromagnetic field is applied and if the polarization is spatially uniform, then Eq. (5.14) for the case  $k = 2$  reduces to

$$\frac{d\mathbf{A}^{(2)}}{dt} = -6D_R\mathbf{A}^{(2)} \quad (6.6)$$

This was proposed by Frenkel<sup>(10)</sup> for the decay of orientation of a system of rod-like particles suspended in a liquid.

## 7. Two Limiting Cases

We have noted that in general one cannot solve the equations of change of the polarization tensors successively because of the presence of the tensors  $\mathbf{P}^{(k+1)}$  and  $\mathbf{P}^{(k+2)}$  in the equation of change for  $\mathbf{P}^{(k)}$ . However, when the polarization is either very weak or very strong, certain approximations can be made and the difficulty of the problem is reduced.

1) Let us assume first that the polarization is very weak. This might be the case, for instance, in most ordinary liquids, for which  $D_R$  is very large.

In the case of weak polarization  $\mathbf{A}^{(k)} \doteq \mathbf{0}$  so that from Eq. (5.13), we have

$$(k+1)\mathbf{P}^{(k)} \doteq (k-1)(\delta\mathbf{P}^{(k-2)})_s \quad (7.1)$$

This again is a recurrence formula for the polarization tensors, and from it we obtain formulas for  $\mathbf{P}^{(k+1)}$  and  $\mathbf{P}^{(k+2)}$  in terms of  $\mathbf{P}^{(k-1)}$  and  $\mathbf{P}^{(k)}$ , respectively. Thus Eq. (5.14) for  $\mathbf{P}^{(k)}$  will contain no polarization tensors of order greater than  $k$ , and successive solution of the equations becomes possible. However, it often turns out to be easier in these cases to solve Eq. (3.5)—for the density function  $f$ —directly. Examples are given by Debye.<sup>(9)</sup>

2) Consider now the case where one or more polarizing influences are very strong, so that thermal rotations of particles will be suppressed, and the medium becomes completely polarized. Under these conditions, we can write

$$f(t, \mathbf{x}, \mathbf{d}) \doteq \delta(\mathbf{n}(t, \mathbf{x}) - \mathbf{d}) \quad (7.2)$$

where  $\delta$  denotes Dirac's delta function and  $\mathbf{n}(t, \mathbf{x})$  is a field of unit

vectors. Under these conditions

$$\mathbf{P}^{(k)} \doteq \mathbf{n}^k \quad (7.3)$$

and Eq. (5.14) becomes

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{n}}^k = & D_T \nabla^2 \mathbf{n}^k + \mathbf{G}^{(k)}(\mathbf{n}^k; \mathbf{W}^\dagger + \gamma \mathbf{D} + D_R \mathbf{F}) \\ & + \mathbf{H}^{(k)}(\mathbf{n}^k; D_R \mathbf{h}_p) - D_R k(k+1) \mathbf{n}^k + D_R k(k-1) (\delta \mathbf{n}^{k-2})_s \end{aligned} \quad (7.4)$$

which is not difficult to solve.

Suppression of thermal rotations requires very strong polarizing influences and this requirement may be expressed as

$$\lim_{f \rightarrow \delta(\mathbf{n}-\mathbf{d})} \mathbf{P}^{(k)} : \mathbf{P}^{(k)} = \mathbf{1} \quad (k \text{ dots}) \quad (7.5)$$

Use of Eq. (7.4) when Eq. (7.5) is not satisfied will lead to some inconsistencies in the results.

## 8. The First Two Polarization Tensors

We have seen (cf. Sec. 6) that in certain cases, the higher polarization tensors  $\mathbf{P}^{(k)}$ ,  $k \geq 3$ , can be written in terms of  $\mathbf{P}^{(1)}$  and  $\mathbf{P}^{(2)}$ . On the other hand,  $\mathbf{P}^{(1)}$  and  $\mathbf{P}^{(2)}$  are irreducible. Hence, these two are the most important polarization tensors.

The polarization tensor  $\mathbf{P}^{(2)}$ , a dyadic, can be written as

$$\mathbf{P}^{(2)} = \sum_{i=1} \lambda_i \mathbf{n}_i \mathbf{n}_i \quad (8.1)$$

where the  $\lambda_i$  are the eigenvalues (real) of  $\mathbf{P}^{(2)}$ , and the  $\mathbf{n}_i$  are the corresponding normalized eigenvectors. As polarization becomes very strong so that  $f \rightarrow \delta(\mathbf{n}_1 - \mathbf{d})$ , we will have  $\lambda_1 \rightarrow 1$ ,  $\lambda_2, \lambda_3 \rightarrow 0$  so that

$$\mathbf{P}^{(2)} = \mathbf{n}_1 \mathbf{n}_1 \quad (8.2)$$

It is to be noted that the *sense* of  $\mathbf{n}_1$  is unimportant here.

In the literature on liquid crystals, the term "the preferred direction of particle orientation" is often encountered. When particles have permanent polarity along their major axis (i.e., when  $p$  in Eq. (4.9) is non-zero), then  $\mathbf{P}^{(1)} = \mathbf{d}$  may be considered to represent this direction. In particular, for the case of very strong polarization in the direction of  $\mathbf{n}_1$ , we have  $\mathbf{P}^{(1)} = \mathbf{n}_1$ . However, when permanent polarity of the particles is absent, the orientations  $\mathbf{d}$  and  $-\mathbf{d}$  will be equally probable (that is,  $f(t, \mathbf{x}, \mathbf{d}) = f(t, \mathbf{x}, -\mathbf{d})$ )



and all the polarization tensors of odd order will vanish:

$$\mathbf{P}^{(k)} = \mathbf{0}, \quad k \text{ odd.} \quad (8.3)$$

In particular,  $\mathbf{P}^{(1)} = \mathbf{0}$  even for strong polarization. Hence, when permanent polarity of the particles is absent, one of the eigenvectors of  $\mathbf{P}^{(2)}$  may be considered to be the direction of preferred particle orientation. For the case of very strong polarization, this direction is then either  $\mathbf{n}_1$  or  $-\mathbf{n}_1$ .

A special case arises when  $\mathbf{P}^{(2)}$  is transversely isotropic so that (8.1) becomes

$$\mathbf{P}^{(2)} = \lambda_1 \mathbf{n}_1 \mathbf{n}_1 + \frac{1}{2}(1 - \lambda_1)(\boldsymbol{\delta} - \mathbf{n}_1 \mathbf{n}_1). \quad (8.4)$$

The unit vector field  $\mathbf{n}$  appearing in the liquid crystal theories of Ericksen,<sup>(1,13)</sup> Leslie,<sup>(18)</sup> Lubensky<sup>(19)</sup> and others is identifiable with the eigenvector  $\mathbf{n}_1$  in the above. Since the equation of change of  $\mathbf{P}^{(2)}$  (Eq. (5.14) with  $k = 2$ ) contains  $\mathbf{P}^{(4)}$ , it is not possible to derive the equation of change of  $\mathbf{n}_1$  from Eq. (5.14) unless  $\mathbf{P}^{(4)}$  is representable in terms of  $\mathbf{P}^{(2)}$ . This difficulty seems to be common in statistical theories of rod-like particles e.g. Prager<sup>(16)</sup>. Hand<sup>(17)</sup> proposed an evaluation of  $\mathbf{P}^{(4)}$  in terms of  $\mathbf{P}^{(2)}$  when the polarization is very weak. For an illustrative purpose, let us consider the case where the polarization is relatively strong

$$\mathbf{P}^{(4)} \doteq \mathbf{P}^{(2)}\mathbf{P}^{(2)} \quad (8.5)$$

and uniform in space, where no electromagnetic field is applied and where  $\lambda_1 \geq 1/3$ . We introduce a vector field of variable magnitude

$$\mathbf{m} = m\mathbf{n}_1, \quad m = \sqrt{(3\lambda_1 - 1)/2}. \quad (8.6)$$

Then  $\mathbf{P}^{(2)}$  and  $\mathbf{A}^{(2)}$  can be written as

$$\mathbf{P}^{(2)} = \mathbf{m}\mathbf{m} + \frac{1}{3}(1 - m^2)\boldsymbol{\delta}, \quad \mathbf{A}^{(2)} = \mathbf{m}\mathbf{m} - \frac{1}{3}m^2\boldsymbol{\delta}, \quad (8.7)$$

substitution of which into Eq. (5.14) with  $k = 2$  and multiplication of both sides of the equation by  $\mathbf{m}$  give

$$\begin{aligned} \mathbf{m} = & \gamma \left( \frac{2}{3m^2} + \frac{1}{3} \right) \mathbf{D} \cdot \mathbf{m} + \gamma \left( \frac{1}{3m^2} - \frac{4}{3} \right) \mathbf{D} : \mathbf{m}\mathbf{m}\mathbf{m} \\ & - \left\{ \frac{1}{3} \frac{\dot{m}}{m} + \frac{2}{9} \gamma (1 - m^2) \left( 2 + \frac{1}{m^2} \right) \mathbf{D} : \boldsymbol{\delta} + 4D_R \right\} \mathbf{m}, \end{aligned} \quad (8.8)$$

where  $\dot{m}$  may be eliminated if so desired. As the polarization becomes

stronger, that is, as  $m \rightarrow 1$ , Eq. (8.8) reduces to

$$\dot{\mathbf{m}}^* = \gamma \mathbf{D} \cdot \mathbf{m} - \gamma \mathbf{D} : \mathbf{m} \mathbf{m} \mathbf{m} - 4 D_R \mathbf{m}, \quad (8.9)$$

which can also be obtained directly by setting  $k = 2$  in (7.4) and which is identical in form to the equation proposed by Ericksen<sup>(1)</sup>

$$\dot{\mathbf{n}}^* = \mu_1 \mathbf{n} + \mu_2 \mathbf{D} : \mathbf{n} \mathbf{n} \mathbf{n} + \mu_3 \mathbf{D} \cdot \mathbf{n} \quad (8.10)$$

for describing the change of direction of preferred orientation in a flowing nematic liquid crystal. If the magnitude of the vector field  $\mathbf{n}$  in Eq. (8.10) is variable, the coefficients  $\mu_1$ ,  $\mu_2$ , and  $\mu_3$  may be interpreted according to Eq. (8.8).

## 9. Discussion

In the present paper, we have concentrated on the problems of describing polarization macroscopically by the set of polarization tensors and developing the equations of change for the polarization tensors. No attention has been given to application of the polarization tensors for macroscopic problems, but that is of course the principal purpose for attacking the two problems mentioned. To conclude this paper, it seems worthwhile to mention some of the uses to which the theory can be put.

The moment of inertia dyadic of a transversely isotropic particle will be  $I_0 \delta + I_1 \mathbf{d} \mathbf{d}$ . Hence, one finds that the macroscopic volume density of moment of inertia,  $\bar{\mathbf{I}}$ , is given by

$$\bar{\mathbf{I}} = n(I_0 \delta + I_1 \mathbf{P}^{(2)}) \quad (9.1)$$

In a similar fashion, the torque on a transversely isotropic particle in an electromagnetic field is  $[\chi_t \delta + (\chi_a - \chi_t) \mathbf{d} \mathbf{d}] \dot{\times} \mathbf{h} \mathbf{h} + p \mathbf{d} \times \mathbf{h}$  so that the body couple exerted by the field is

$$\bar{\mathbf{l}} = nkT(\mathbf{P}^{(2)} \dot{\times} \mathbf{F} + \mathbf{P}^{(1)} \times \mathbf{h}_p) \quad (9.2)$$

For example, consider the balance equations for structured continua, proposed by Dahler and Scriven:<sup>(15)</sup>

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0$$

$$\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{u} \mathbf{m}) = \nabla \cdot \mathbf{T} + \mathbf{f}$$



$$\frac{\partial}{\partial t}(\mathbf{r} \times \mathbf{m} + \bar{\mathbf{I}} \cdot \boldsymbol{\omega}) + \nabla \cdot \{\mathbf{u}(\mathbf{r} \times \mathbf{m} + \bar{\mathbf{I}} \cdot \bar{\boldsymbol{\omega}})\} = \nabla \cdot (-\mathbf{T} \times \mathbf{r} + \mathbf{C}) + (\mathbf{r} \times \mathbf{f} + \bar{\mathbf{I}}) \quad (9.3)$$

$$\frac{\partial \bar{\mathbf{I}}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{u} \bar{\mathbf{I}}) + \bar{\mathbf{I}} \times \bar{\boldsymbol{\omega}} - \bar{\boldsymbol{\omega}} \times \bar{\mathbf{I}} = \nabla \cdot \mathbf{J} + \Pi + \mathbf{Q} \quad (9.4)$$

where  $\rho$ ,  $\mathbf{m}$ ,  $\bar{\mathbf{I}}$ ,  $\mathbf{f}$  and  $\bar{\mathbf{I}}$  are densities of mass, momentum, moment of inertia, body force and body couple per unit volume, respectively, where  $\mathbf{T}$  is the stress,  $\mathbf{C}$  the couple stress,  $\mathbf{r}$  the position vector and  $\bar{\boldsymbol{\omega}}$  the macroscopic spin, and where  $\mathbf{J}$  is the flux,  $\Pi$  the external supply density and  $\mathbf{Q}$  the internal supply density of  $\bar{\mathbf{I}}$  per unit volume. Then one can identify  $\rho$  with  $n$  times the particle mass,  $\bar{\mathbf{I}}$  with (9.1) and  $\bar{\mathbf{I}}$  with (9.2). Furthermore, in an incompressible case, (5.14) provides

$$\mathbf{J} = nI_1 D_T \nabla \mathbf{P}^{(2)}.$$

$$\Pi = nI_1 \{ \mathbf{G}^{(2)}(\mathbf{P}^{(2)}; \gamma \mathbf{D} + D_R \mathbf{F}) + \mathbf{H}^{(2)}(\mathbf{P}^{(2)}; D_R \mathbf{h}_p) \}$$

$$\mathbf{Q} = nI_1 \mathbf{G}^{(2)}(\mathbf{P}^{(2)}; \boldsymbol{\epsilon} \cdot (\bar{\boldsymbol{\omega}} - \boldsymbol{\omega}_0)) - 6nI_1 D_R \mathbf{A}^{(2)}$$

where  $\boldsymbol{\epsilon}$  is the alternator so that  $\boldsymbol{\epsilon} \cdot \boldsymbol{\omega}_0 = \mathbf{W}$ . It is not difficult to see that  $\mathbf{Q} = \mathbf{0}$  when  $\mathbf{P}^{(2)} \propto \boldsymbol{\delta}$ . This list could be extended, but this example should suffice to illustrate how polarization can appear at the macroscopic level and its equation of change complement a theory of transport phenomena. More interested readers are referred to a discussion of Prager's<sup>(16)</sup> theory of suspended dumbbells by Hand.<sup>(17)</sup>

One may note that we have not attempted to relate the macroscopic spin  $\bar{\boldsymbol{\omega}}$  to the microscopic spin  $\boldsymbol{\omega}$ , appearing in (2.4) and (3.3). As discussed in § 4, such is possible only when one introduces an equation, which is more general than (2.4), but which is very difficult to integrate.<sup>(5)</sup> Hence we leave  $\bar{\boldsymbol{\omega}}$  to be described by the macroscopic equation (9.3). In the liquid crystal theory of Ericksen<sup>(1,13)</sup> and Leslie,<sup>(18)</sup> the internal angular momentum  $\bar{\mathbf{I}} \cdot \bar{\boldsymbol{\omega}}$  is replaced by

$$\rho_1 \mathbf{n} \times \dot{\mathbf{n}}$$

which we prefer to interpret as a limiting case of very strong polarization, although we realize that their theory may also apply to weaker polarizations (cf. (8.8) and 8.10)).

Polarization also affects the constitutive relations for the medium. Hence, the polarization tensors, particularly  $\mathbf{P}^{(1)}$  and  $\mathbf{P}^{(2)}$ , should be included in the list of independent variables when such relations are

to be considered. More generally, one can even include the  $\dot{\mathbf{P}}^{(k)}$ —which are objective entities—as in Ericksen's<sup>(1,13)</sup> works. Hand<sup>(17)</sup> assumes that the stress tensor is a linear function of  $\mathbf{D}$  and a symmetric tensor, which is identifiable with our  $\mathbf{P}^{(2)}$ , and shows that the predictions thus obtained for a simple shear flow are in good agreement with the experimental measurements of normal stress and apparent viscosity of certain high polymer solutions. Yun and Fredrickson<sup>(14,20,21)</sup> apply this notion to the transport phenomena in polarizable liquids by assuming that the transport coefficients are linear functions of  $\mathbf{P}^{(2)}$ . They obtain the following asymptotic formulas for the apparent viscosity<sup>(20)</sup>  $\eta$  in a viscometric flow and the apparent conductivity<sup>(21)</sup>  $K$ :

- 1) When the rate of shear at the boundary is  $S$  and the characteristic dimension of the viscometer is  $L$ , the “adsorption layer” thickness can be expressed as a simple function  $f(\eta)$ . Then  $f(\eta) = c_1(SL^2)^{-1/2}$ .
- 2) When an electromagnetic field  $\mathbf{h}$  is applied in the direction of the velocity gradient,  $\eta = c_2 + c_3(h^2/S)^2$ .
- 3) In a gap of width  $L$ ,  $K = c_4 + c_5 L^{-1}$ .
- 4) When a large volume is subjected to  $\mathbf{h}$ ,  $K = c_6 + c_7 h^{-2}$ .

Here,  $c_1, \dots, c_7$  are constants. These predictions are in good agreement with the experimental measurements in nematic liquid crystals: Viscosities in microcapillaries,<sup>(20a)</sup> in an electric field,<sup>(20b)</sup> and in a magnetic field;<sup>(20c)</sup> thermal conductivity in a gap;<sup>(21a)</sup> and dielectric constant,<sup>(21b)</sup> mass diffusion coefficient,<sup>(21c)</sup> and thermal conductivity<sup>(21d)</sup> in magnetic fields. The prediction (3) is confirmed also for thermal conductivity of water in narrow gaps.<sup>(21e)</sup> Our attempt to obtain similar predictions from other liquid crystal theories has been unsuccessful.

We do not claim that this theory contains the established continuum or molecular theories of liquid crystals. Nor does it give *all* predictions others have proposed for liquid crystals, although some predictions for major special cases are identical as discussed by Yun.<sup>(14)</sup> However, it is equipped with a complete equation of change of the distribution of particle orientations ((3.5), (4.12) and (4.13)) so that one may consider the averages of any entities associated with the particles. And, because of this flexibility, we believe that this informal theory



will be useful in relating our understanding of liquid crystals to that of ordinary liquids.

### Acknowledgments

We thank the National Science Foundation for its support of this research. We also acknowledge with gratitude the contributions of Drs. J. T. Sullivan and Jay Fisher.

### Appendix

#### DEFINITIONS, IDENTITIES, AND THE EQUATIONS OF CHANGE FOR THE POLARIZATION TENSORS

In terms of the coordinates shown in Fig. 1, operations involving the two-dimensional del operator  $\nabla_{\mathbf{d}}$  may be written as

$$\nabla_{\mathbf{d}} B = \mathbf{e}_{\theta} \frac{\partial B}{\partial \theta} + \mathbf{e}_{\phi} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial B}{\partial \phi} \quad (\text{A.1})$$

$$\nabla_{\mathbf{d}} \cdot \mathbf{b} = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta b_{\theta}) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial b_{\phi}}{\partial \phi} \quad (\text{A.2})$$

$$\nabla_{\mathbf{d}}^2 B = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial B}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 B}{\partial \phi^2} \quad (\text{A.3})$$

Herein,  $B$  is any sufficiently differentiable scalar, vector, or tensor,  $\mathbf{b} = b_{\theta} \mathbf{e}_{\theta} + b_{\phi} \mathbf{e}_{\phi}$  is a "surface" (two-dimensional) vector, and  $\mathbf{e}_{\theta}$ ,  $\mathbf{e}_{\phi}$  are the unit vectors shown in Fig. 1.

Application of Eq. (A.1) to the unit orientation vector  $\mathbf{d}$  gives

$$\begin{aligned} \nabla_{\mathbf{d}} \mathbf{d} &= \mathbf{e}_{\theta} \mathbf{e}_{\theta} + \mathbf{e}_{\phi} \mathbf{e}_{\phi} \\ &= \boldsymbol{\delta} - \mathbf{d} \mathbf{d} \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

where  $\boldsymbol{\delta}$  is the unit dyadic. One can call  $\nabla_{\mathbf{d}} \mathbf{d}$  the unit two-dimensional dyadic, since for any surface vector  $\mathbf{b}$  (i.e., any vector for which  $\mathbf{b} \cdot \mathbf{d} = 0$ ), one finds

$$\nabla_{\mathbf{d}} \mathbf{d} \cdot \mathbf{b} = \mathbf{b} \quad (\text{A.5})$$

Another useful result follows from Eq. (A.4) and the decomposition of the vector triple product; for any vector  $\mathbf{a}$ , it is

$$(\nabla_{\mathbf{d}} \mathbf{d}) \cdot \mathbf{a} = \mathbf{d} \times (\mathbf{a} \times \mathbf{d}) \quad (\text{A.6})$$

Application of Eq. (A.3) to the unit orientation vector  $\mathbf{d}$  yields

$$\nabla_{\mathbf{d}}^2 \mathbf{d} = -2\mathbf{d} \quad (\text{A.7})$$

and it is useful to generalize this result to find the two-dimensional Laplacian of  $\mathbf{d}^k$ . In order to do so, it is convenient to resort to Cartesian tensor notation; the  $pqr \dots$  Cartesian component of  $\nabla_{\mathbf{d}}^2 \mathbf{d}^k$  is found to be

$$[\nabla_{\mathbf{d}}^2 \mathbf{d}^k]_{pqr\dots} = -2k d_p d_q d_r \dots + 2 \sum_{j>i}^k \sum_{i=p}^k \frac{\delta_{ij} - d_i d_j}{d_i d_j} d_p d_q d_r \dots \quad (\text{A.8})$$

where  $\delta_{ij}$  is the Kronecker delta, and  $\sum_{i=p}^k (\dots)_{ipq\dots}$  means  $(\dots)_{ppq\dots} + (\dots)_{qpq\dots} + (\dots)_{rpq\dots} + \dots$ .

If we put

$$[U^{(k)}]_{pqr\dots} = \sum_{i=j}^k \sum_{p}^k \frac{\delta_{ij}}{d_i d_j} d_p d_q d_r \dots \quad (\text{A.9})$$

then Eq. (A.8) can be written in coordinate-free form as

$$\nabla_{\mathbf{d}}^2 \mathbf{d}^k = -k(k+1)\mathbf{d}^k + 2\mathbf{U}^{(k)} \quad (\text{A.10})$$

It can be shown that the  $k$ -adic  $\mathbf{U}^{(k)}$  obeys the recursion relation

$$\mathbf{d} \cdot \mathbf{U}^{(k)} = (k-1)\mathbf{d}^{k-1} + \mathbf{U}^{(k-1)} \quad (\text{A.11})$$

The  $k$ -adic  $\mathbf{U}^{(k)}$  is completely symmetric in the sense that its Cartesian components are unchanged when any pair of indices in them is interchanged. If we denote the completely symmetric part of a  $k$ -adic by a subscript  $s$ , then we could write

$$\mathbf{U}^{(k)} = \frac{1}{2}k(k-1)(\delta \mathbf{d}^{k-2})_s \quad (\text{A.12})$$

Although the symmetric part of any polyadic may be defined, definitions for only two special cases will suffice for this paper. In particular, if  $\mathbf{a}$  is a vector and  $\mathbf{Y}$  is a *symmetric dyadic*, then for the  $k$ -adics  $\mathbf{a}\mathbf{d}^{k-1}$  and  $\mathbf{Y}\mathbf{d}^{k-2}$  we have

$$[(\mathbf{a}\mathbf{d}^{k-1})_s]_{pqr\dots} = \frac{(k-1)!1!}{k!} \sum_{i=p}^k \frac{a_i}{d_i} d_p d_q d_r \dots \quad (\text{A.13})$$

and

$$[(\mathbf{Y}\mathbf{d}^{k-2})_s]_{pqr\dots} = \frac{(k-2)!2!}{k!} \sum_{j>i}^k \sum_{i=p}^k \frac{Y_{ij}}{d_i d_j} d_p d_q d_r \dots \quad (\text{A.14})$$

A useful formula that results from Eq. (A.13) is

$$\mathbf{a} \cdot \nabla_{\mathbf{d}} \mathbf{d}^k = k(\mathbf{a}\mathbf{d}^{k-1})_s - k\mathbf{a} \cdot \mathbf{d}^{k+1} \quad (\text{A.15})$$



Also, by putting  $\mathbf{a} = \mathbf{X} \cdot \mathbf{d}$ , where  $\mathbf{X}$  is *any* dyadic, we find

$$(\mathbf{X} \cdot \mathbf{d}) \cdot \nabla_{\mathbf{d}} \mathbf{d}^k = k(\mathbf{X} \cdot \mathbf{d}^k)_s - k\mathbf{X}_s : \mathbf{d}^{k+2} \quad (\text{A.16})$$

For a continuously differentiable surface vector  $\mathbf{b}$ , we have

$$\oint_{4\pi} \nabla_{\mathbf{d}} \cdot \mathbf{b} d\Omega = 0 \quad (\text{A.17})$$

Hence, since for an entity  $z = z(\mathbf{d})$  it is true that

$$z \nabla_{\mathbf{d}} \cdot \mathbf{b} = \nabla_{\mathbf{d}} \cdot (\mathbf{b}z) - \mathbf{b} \cdot \nabla_{\mathbf{d}} z$$

we find that

$$\oint_{4\pi} z \nabla_{\mathbf{d}} \cdot \mathbf{b} d\Omega = - \oint_{4\pi} \mathbf{b} \cdot \nabla_{\mathbf{d}} z d\Omega \quad (\text{A.18})$$

The average over the distribution of orientations is defined in the text. The polarization tensor  $\mathbf{P}^{(k)}$  is  $\langle \mathbf{d}^k \rangle$ . Let  $\mathbf{a}$  and  $\mathbf{X}$  appearing in the formulas (A.15) and (A.16) be independent of  $\mathbf{d}$ . Then from the formulas (A.15) and (A.16), there results

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{a} \cdot \nabla_{\mathbf{d}} \mathbf{d}^k \rangle &= k(\mathbf{a} \mathbf{P}^{(k-1)})_s - k\mathbf{a} \cdot \mathbf{P}^{(k+1)} \\ &= \mathbf{H}^{(k)}(\mathbf{P}^{(k)}; \mathbf{a}) \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

and

$$\begin{aligned} \langle (\mathbf{X} \cdot \mathbf{d}) \cdot \nabla_{\mathbf{d}} \mathbf{d}^k \rangle &= k(\mathbf{X} \cdot \mathbf{P}^{(k)})_s - k\mathbf{X}_s : \mathbf{P}^{(k+2)} \\ &= \mathbf{G}^{(k)}(\mathbf{P}^{(k)}; \mathbf{X}) \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

where  $\mathbf{H}^{(k)}$  and  $\mathbf{G}^{(k)}$  are defined in the text, Eqs. (5.7) and (5.8).

Still another useful identity is the following:

$$(\nabla_{\mathbf{d}} f) \cdot (\nabla_{\mathbf{d}} z) = \nabla_{\mathbf{d}} \cdot (f \nabla_{\mathbf{d}} z) - f \nabla_{\mathbf{d}}^2 z$$

Hence, when (A.17) is used, we obtain

$$\oint_{4\pi} (\nabla_{\mathbf{d}} f) \cdot (\nabla_{\mathbf{d}} z) d\Omega = - \langle \nabla_{\mathbf{d}}^2 z \rangle \quad (\text{A.21})$$

so that if  $z = \mathbf{d}^k$ , we get with the help of Eqs. (A.10) and (A.12) the result

$$\begin{aligned} \oint_{4\pi} (\nabla_{\mathbf{d}} f) \cdot (\nabla_{\mathbf{d}} \mathbf{d}^k) d\Omega &= - \langle \nabla_{\mathbf{d}}^2 \mathbf{d}^k \rangle \\ &= k(k+1)\mathbf{P}^{(k)} - k(k-1)(\delta \mathbf{P}^{(k-2)})_s \\ &= 6\mathbf{A}^{(k)} \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

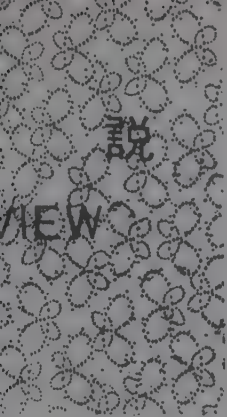
The foregoing identities are sufficient to establish the equations of change of the polarization tensors from the equation of change of the density function, Eq. (3.5).

# MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS

## REFERENCES

1. Eriksen, J. L., *Arch. Rational Mech. Anal.* **4**, 231 (1960).
2. Goldberg, A. G., Ph.D. Thesis, University of Minnesota, 1966.
3. Derjaguin, B. V., *Disc. Faraday Soc.* **42**, 109 (1966).
4. Yun, C. K. and Fredrickson, A. G., Manuscript in preparation.
5. Condiff, D. W. and Dahler, J. S., *J. Chem. Phys.* **44**, 3988 (1966).
6. Sullivan, J. T., Ph.D. Thesis, University of Minnesota, 1966.
7. Van Wyk, A., *Ann. der Physik* (5) **3**, 879 (1929).
8. Jeffery, G. B., *Proc. Roy. Soc. (London)* **A102**, 161 (1922).
9. Debye, P., "Polar Molecules," New York: Dover Publications, 1929.
10. Frenkel, J., "Kinetic Theory of Liquids," New York: Dover Publications, 1955.
11. Oseen, C. W., *Trans. Faraday Soc.* **29**, 833 (1933).
12. Frank, F. C., *Disc. Faraday Soc.* **25**, 19 (1958).
13. Eriksen, J. L., *Kolloid Z.* **173**, 117 (1960).
14. Yun, C. K., Ph.D. Thesis, University of Minnesota, 1970.
15. Dahler, J. S. and Scriven L. E., *Proc. Roy. Soc. (London)* **A275**, 505 (1963).
16. Prager, S., *Trans. Soc. Rheol.* **1**, 53 (1957).
17. Hand, G. L., *J. Fluid Mech.* **13**, 33 (1962).
18. Leslie, F. M., *Quart. J. Mech. Appl. Math.* **19**, 357 (1966).
19. Lubensky, T. C., *Phys. Rev.* **A2**, 2497 (1970).
20. Yun, C. K. and Fredrickson, A. G., "Induced Viscosity Changes in a Polarizable Liquid," *Physics Fluids* **16**, 1 (1973): (a) Fisher, J. A. and Fredrickson, A. G., *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **8**, 267 (1969). (b) Bjornstahl, Y. and Snellman, O., *Kolloid Z.* **86**, 223 (1939).
21. Yun, C. K. and Fredrickson, A. G., "Anisotropic Transport Processes in Highly Polarizable Fluids. I. Non-Deforming Media," *J. Chem. Phys.* **57**, 4313 (1972). (a) Patharkar, M. N., Rajan, V. S. V. and Picot, J. J. C., *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **15**, 225 (1971). (b) Marini, W. and Zwetkoff, W. N., *Acta Physicochim. URSS* **11**, 837 (1939). (c) Yun, C. K. and Fredrickson, A. G., *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* **12**, 73 (1970). (d) Yun, C. K., Picot, J. J. C. and Fredrickson, A. G., *J. Appl. Phys.* **42**, 4764 (1971). (e) Derjaguin, B. V., *Sci. Amer.* November, 52 (1970).





# 유동학의 이론과 응용 : 비뉴톤 유체의 점도계적 흐름\*

尹 昌 求

한국과학기술연구소 화학공정연구실

## Theory and Applications of Rheology: Viscometric Flows of Non-Newtonian Fluids

C. K. Yun

*Chemical Engineering Process Laboratory  
Korea Institute of Science and Technology*

### Abstract

We discuss some of major developments of last two decades in the field of rheology, with a particular emphasis on viscometric flows. This lecture consists of five parts: (1) Newtonian fluids, (2) kinematics/dynamics, (3) constitutive equations, (4) viscometric flows of a simple fluid, and (5) viscometers. A book under the same subtitle by Coleman, Markovitz and Noll is used as the text.

### 1. 뉴톤 유체

유체역학의 기초인 뉴톤유체의 이론은 다음 물성의 가정에서 출발한다.

$$T = -pI + 2\eta_0 D \quad (\text{점성}), \quad (1.1)$$

$$D : I = 0 \quad (\text{비압축성}), \quad (1.2)$$

단,  $T$ 는 응력텐서,  $I$ 은 단위텐서,  $D$ 는 변형율텐서,  $p$ 는 압력,  $\eta_0$ 는 점도(물질상수)다. 이들을 힘의 평형식에 대입하여 유체역학의 운동방정식(Navier-Stokes equations)을 얻는다. 이들 방정식의 특수해중에 잘 알려진 공식은 첫째로, 반경  $R$ 의 모세관을 통해 흘러나오는 유량  $Q$  (단위시간당부피)와 축방향을 따르는 압

력의 기울기 (단위거리당 변화율)  $f$ 와의 관계를 나타내 주는 모세관 공식 (Hagen-Poiseuille law)

$$Q = \frac{\pi R^4}{8\eta_0} f, \quad (1.3)$$

둘째로, 동심의 두 원기둥 벽(반경  $R_1 < R_2$ ) 사이에 유체를 넣고 원기둥 하나는 일정 각속도  $\Omega$ 로 돌려 주고 다른 쪽은 움직이지 않게 붙잡아 주는데에 (Couette flow) 소요되는 토크  $M$  (단위길이당)의 계산식

$$M = \frac{4\pi\eta_0 R_1^2 R_2^2}{R_2^2 - R_1^2} \Omega \quad (1.4)$$

나중 경우, 원기둥 벽에 수직으로 작용하는 단위면적당 힘간의 차를 계산하면

$$\Delta T_{rr} \equiv T_{rr}|_{r=R_2} - T_{rr}|_{r=R_1} = - \int_{R_1}^{R_2} \rho r [\omega(r)]^2 dr < 0, \quad (1.5)$$

\* 본총설은 문헌 1을 교재로 사용하였음.

단,  $\rho$ 는 밀도고  $\omega(r)$ 은 중심선에서  $r$ 만큼 떨어져서의 각속도다.

위에 설명한 모세관 점도계와 원기둥점도계의 측정 대상이 뉴턴유체라면 공식 (1.3) - (1.4)에 의하여  $Q$ 와  $f$ ,  $M$ 과  $\Omega$ 가 각각 비례관계일 뿐더러 두 가지 다른 방법으로 결정한 점도상수  $\eta_0$ 의 값이 일치해야 한다. 한편 식(1.5)에 의하면 원기둥 점도계 속의 뉴턴 유체가 벽을 누르는 단위면적당 힘은 원심력 때문에 안 쪽보다 바깥 쪽에서 더 크다. 뉴턴유체에 대한 이와 같은 예측을 Fig.1의 원편에 보였는데 물이나 기름 등 대다수의 유체가 이런 성질을 나타내는 것은 옛 부터 잘 알려져 있는 사실이다.

그러나 점차로 생활 주변의 꿀, 꿀, 비눗물등이나 화학공업에서 취급하는 각종 고분자 물질등의 액체는 위의 예측을 따르지 않음이 판명되었다. Fig.1의 오른 편에 보인 것과 같이 점도계에서의 비례관계가 성립 않 음은 물론이거니와 원심력에도 불구하고 원기둥 점도 계의 벽을 누르는 단위면적당 힘이 가운데 쪽에서 더

큰, 이른바 수직응력효과가 관찰되곤 한다.

이 문제를 경계조건의 가정을 바꾼다던지 하여 뉴턴유체의 범위내에서 설명해 보려는 노력이 있었으나 별로 성공적이지 아니었다. 결국은 식(1.1) 자체를 따르지 않는 비뉴턴 유체들이 인식되었고 이를 계기로 고전 유체역학을 벗어난 유동학의 발전이 가속되었다.

## 2. 운동론과 동역학

연속체의 역학에서는 물체의 운동과 변형을 다룬다. 물체는 물질  $X$ 들로 구성되므로 이들 하나 하나의 자리가 시간에 따라 바뀌는 것을 고려해야 한다. 물질  $X$ 의 지금(시간  $t$ ) 자리를  $x$ 라 하고 옛적  $\tau \leq t$ 의 자리를  $\xi$ 라 하면, 지금  $x$ 에 있는 물질의 옛 형상을 나타내는 상대변형함수를 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\begin{aligned} \xi &= \chi_t(x, \tau) = \xi(\tau), \\ x &= \chi_t(x, t) = \xi(t). \end{aligned} \quad (2.1)$$

위의 함수가 지금 자리에 따라 바뀌는 것을 보기 위해 그 기울기  $\nabla \equiv \partial/\partial x$ 를 구하면

$$\begin{aligned} F_t(\tau) &\equiv \nabla \chi_t(x, \tau), \\ F_t(t) &= 1. \end{aligned} \quad (2.2)$$

상대변형기울기의 이력을 아래와 같이 정의하면

$$F(s) \equiv F_t(t-s), \quad s \geq 0, \quad (2.3)$$

이 주위의 지금 형상과  $s$ 시간전의 형상간의 관계가 표현된다. 당연히  $F(0) = 1$ 이다.

지금  $x$ 에 있는 물질의 속도와 가속도는 각각

$$\begin{aligned} v(x, t) &= \left. \frac{d}{d\tau} \chi_t(x, \tau) \right|_{\tau=t}, \\ a(x, t) &= \left. \frac{d^2}{d\tau^2} \chi_t(x, \tau) \right|_{\tau=t}, \end{aligned} \quad (2.4)$$

로 계산되고 이 점의 지금까지의 궤적, 즉 상대변형함수 (2.1)은 아래의 미분방정식과 초기조건

$$\begin{aligned} \dot{\xi}(\tau) &= v[\xi(\tau), \tau], \\ \xi(t) &= x \end{aligned} \quad (2.5)$$

로부터 구할 수 있다.

속도기울기의 정의는

$$L \equiv \nabla v(x, t) = -\dot{F}(0), \quad (2.6)$$

이중의 대칭부분인

$$D \equiv \frac{1}{2}(L + L^T) \quad (2.7)$$

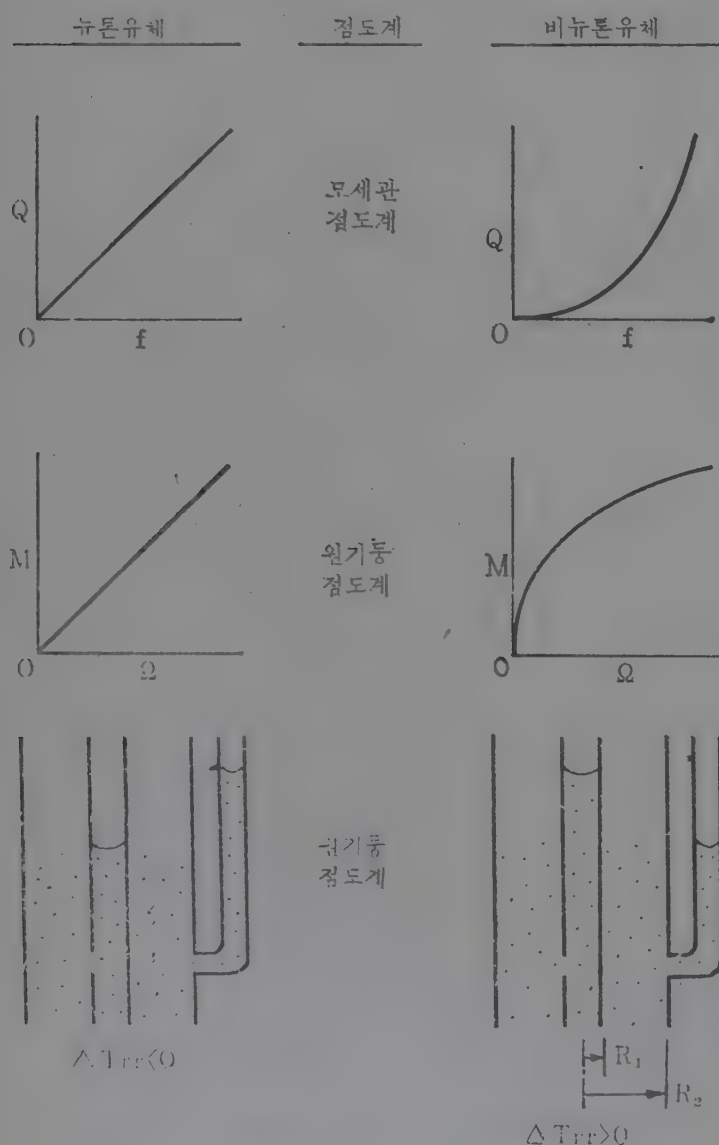


Fig. 1. 뉴턴유체와 비뉴턴유체의 비교



을 변형율텐서라 부르는데 (1.1)–(1.2)에 이미 나온 바 있다. 운동중에 물체의 어느 부분도 부피가 늘거나 줄지 않는 부피불변운동을 수식으로 표현하면

$$\begin{aligned} |F_t(\tau)| &= |F(s)| = 1, \\ L: 1 &= D: 1 = \nabla \cdot v = 0, \end{aligned} \quad (2.8)$$

단,  $|F|$ 는 텐서  $F$ 의 행렬식을 나타낸다.

힘은 물체간 또는 물체의 부분간의 상호작용이다. 이 힘이 어떻게 운동을 일으키는가 하는 것이 동역학의 주제인 것이다. 연속체의 역학에서는 흔히 두 가지의 힘으로 나누어 생각한다. 지금  $x$ 에 있는 물점에 멀리서 미치는 힘의 밀도(단위질량당)를  $b(x, t)$ , 같은 자리에 설정한 임의의 곡면에 접촉해서 작용하는 힘의 밀도(단위면적당)를  $t(n, x, t)$ 로 표기하는데 여기서  $n$ 은 작용면에 수직인 단위벡터다. 힘의 평형법칙으로부터 유도되는 것은 응력텐서  $T(x, t)$ 의 존재와 아래의 관계식들이다.

$$t = T \cdot n, \quad (2.9)$$

$$\nabla \cdot T + \rho b = \rho a. \quad (2.10)$$

한편 힘의 능률의 평형법칙으로부터 응력텐서  $T$ 는 대칭임이 유도된다. 멀리서 미치는 힘의 밀도  $b$ 는 흔히 보존성이라  $-\nabla\phi$ 의 형태로 유도되고 ( $\phi$ 는 포텐셜) 식(2.10)은

$$\nabla \cdot T - \rho \nabla \phi = \rho a \quad (2.11)$$

의 낮은 형태로 바뀐다.

### 3. 물성 방정식

물성방정식이란 물리적 변화량간의 관계식을 일컫는데 역학에서는 물체내에서 작용하는 힘과 물체의 가능한 운동간의 함수관계를 주로 말한다. 각종 이상물질은 적절한 조건하에 실제물질들이 나타내는 반응을 표현하기 위한 수학적 모델로서 특정 물성방정식들에 의해 정의된다. 뉴튼유체가 식(1.1)–(1.2)에 의해 정의되는 것이 한 예다.

근래 유동학 이론의 경향은 뉴튼유체보다 더 포괄적이면서도 수식적으로 단순한 모델의 추구하고 응용이었다고 말할 수 있다. Fig.1의 바른 편에 보인 비뉴튼 현상은 물론, 응력해소현상까지도 설명할 수 있는 모델로서 가장 합리적으로 확립된 것이 비압축성 단순유체다. 이 새로운 이상물질은 부피불변운동(식(2.8))밖에 못하며 응력텐서는 임의의 정압부분외에는 전적으로 상대변형이력(식(2.3))에 의해 결정된다. 즉,

비압축성 단순유체를 정의하는 물성방정식은

$$|F(s)| = 1, \quad (3.1)$$

$$T + p1 = \bar{H}_{-0}^{\cdot}(F(s)), \quad (3.2)$$

단,  $H$ 는  $s$ 를 매개변수로 하는 일반함수(functional)다. 정압부분은 임의므로 편의상  $p = -\frac{1}{3}T:1$ 의 관례를 취한다.

같은 물체의 변형이라도 관측자 자신의 운동에 따라 다르게 나타날 것은 당연하지만 고유의 물성만은 관측자마다 다르게 보일 수가 없겠다. 이 개념을 공식화한 것이 물성불변칙 또는 객관성의 원칙으로서, 이를 요약해 보면, 만약 어느 한관측자가 보는 물체의 운동이 그 물체를 구성하는 물질의 물성방정식과 어긋나지 않으면 어느 다른 관측자가 보기에다 마찬가지로 되는 것이다. 이 원칙의 수식적 활용을 위하여 관측자라는 말 대신에 아래의 틀이라는 개념을 도입한다.

틀이란 어느 사건에 시간과 좌표를 부여하는 것을 말한다. 같은 사건에 대하여 무수히 많은 다른 틀이 있을 수 있으므로 틀바꿈(changes of frame)을 고려하게 된다. 일반적으로 틀바꿈은 시간에 의존하는데 새 틀에 의한 것을 \*로 표기하면

$$x^* = c(t) + Q(t) \cdot x, \quad (3.3)$$

단,  $c$ 는 시간의 벡터함수고  $Q$ 는 직교(orthogonal) 텐서함수로서  $Q \cdot Q^T \equiv 1$ 이다. 텐서  $Q$ 의 이력을 다음과 같이 정의하고

$$R(s) \equiv Q(t-s), \quad s \geq 0, \quad (3.4)$$

점속력의 객관성을 가정하면

$$\begin{aligned} F^*(s) &= R(s) \cdot F(s) \cdot R(0)^T, \\ T^* &= R(0) \cdot T \cdot R(0)^T, \end{aligned} \quad (3.5)$$

단, 위에서 쓴  $T$ 는 텐서의 전위(transpose)를 의미하고  $T = T(x, t)$ . 물성불변칙을 비압축성 단순유체에 적용시키면 식(3.2)와 마찬가지로

$$T^* + p1 = \bar{H}_{-0}^{\cdot}(F^*(s)), \quad (3.6)$$

이로부터 일반함수  $H$ 가 만족시켜야만 하는 관계식을 간단한 계산에 의하여 아래와 같이 얻는다.

$$R(0) \cdot \bar{H}_{-0}^{\cdot}(F(s)) \cdot R(0)^T = \bar{H}_{-0}^{\cdot}(R(s) \cdot F(s) \cdot R(0)^T) \quad (3.7)$$

이 관계식으로 손쉽게 증명할 수 있는바는, 강체회전(rigid rotation)의 경험밖에 없는 단순유체내의 응력은 정압에 불과하다( $T = -p1$ )는 것으로서, 유체란 가위

응력 (shearing stress)을 무한정 버티어 낼 수 없는 물질이라는 통상 개념을 재확인하게 된다.

#### 4. 단순유체의 점도계적 흐름

유체의 속도분포가 어느 직교좌표상에서 아래와 같으면 단순가위흐름 (simple shearing flow)이라 부른다.

$$V_x=0, V_y=\kappa x, V_z=0, \quad (4.1)$$

단,  $\kappa$ 는 상수로서 가위변형율 또는 가위율이라 부른다. 이 경우에는 상대 변형기율기의 이력 (식(2.3))이 다음과 같아야함을 바로 증명할 수 있다.

$$F(s)=1-sM, \quad (4.2)$$

단, 텐서  $M$ 의 행렬은

$$[M]=\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \kappa & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (4.3)$$

식 (2.6)과 (4.2)를 사용하면 단순가위 흐름의 경우에는  $L=M$  임을 알 수 있다. 점도계적 흐름이란 각 물질점의 상대변형 이력을 틀바꿈하여 (4.2)를 얻을 수 있는 운동으로 정의된다. 물론 이 때에는 텐서  $M$ 이 (4.3)의 형태로 되는 단위직교벡터의 기본셋트  $b_i$ 가 존재해야만 하고 이를 위한 필요충분조건은  $M^2=0$  임을 증명할 수 있다. 가위율  $\kappa$ 와 벡터셋트  $b_i$ 는 단순가위흐름에서와 같이 일정하지 않고 시간  $t$ 와 자리  $x$ 에 의존한다.

따라서 점도계적 흐름의 이력은

$$F(s)=R(s) \cdot (1-sM), \quad (4.4)$$

$$R(0) \equiv 1, \quad (4.5)$$

로 쓸 수 있고 단순유체의 물성방정식 (3.2)에 이를 대입하면

$$T+p1=\bar{H}_{s=0}^{\infty}(R(s) \cdot (1-sM)). \quad (4.6)$$

물성불변칙을 적용하기 위해 우선 식(3.7)에 이력(4.2)와 정의(4.5)를 대입하면

$$\bar{H}_{s=0}^{\infty}(1-sM)=\bar{H}_{s=0}^{\infty}(R(s) \cdot (1-sM)) \\ =h(M), \quad (4.7)$$

단,  $H$ 는 일반함수(functional) 임에 반하여  $h$ 는 보통의 함수(function)다. 이 함수가 받는 제약을 물성불변칙에서 유도하려면 (4.5) 대신에  $R(s)=R(0) \equiv Q$ 로 놓아  $s$ 에 무관한 일정 텐서  $Q$ 를 도입하고 이력 (4.2)를 식(3.7)에 다시 대입하여 다음을 얻는다.

$$Q \cdot h(M) \cdot Q^T = h(Q \cdot M \cdot Q^T). \quad (4.8)$$

이 식은 모든 직교텐서  $Q$ 에 대해 성립하여야 한다. 함수  $h$ 와 같이 식(4.8)을 만족시키는 함수를 등방성함수라 부른다. 즉, 단순유체의 점도계적 흐름의 경우에는 응력 ( $T+p1$ )은  $M$ 의 등방성 함수라는 것이다.

다음에 식(4.8)에

$$Q=\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

을 사용하면  $Q \cdot M \cdot Q^T = M$  이고 따라서

$$Q \cdot T \cdot Q^T = T \quad (4.9)$$

이를 행렬로 표기하면

$$\begin{bmatrix} T_{11} & T_{12} & -T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & -T_{23} \\ -T_{31} & -T_{32} & T_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{bmatrix}$$

그러므로

$$T_{13}=T_{31}=T_{23}=T_{32}=0. \quad (4.10)$$

응력텐서의 대칭성 ( $T_{12}=T_{21}$ )과 이미 채택한 관례 ( $3p=T_{11}+T_{22}+T_{33}$ )를 고려하면

$$[h(M)] = \frac{1}{3} \begin{bmatrix} 2(T_{11}-T_{33})-(T_{22}-T_{33}) & T_{21} & 0 \\ T_{12} & 2(T_{22}-T_{33})-(T_{11}-T_{33}) & 0 \\ 0 & 0 & -(T_{11}-T_{33})-(T_{22}-T_{33}) \end{bmatrix}$$

따라서  $T_{12}$ ,  $T_{11}-T_{33}$ ,  $T_{22}-T_{33}$ 을 결정해 주는  $M$ 의 함수 세개만이 남는데 이들이  $M$ 를 식(4.3)의 형태로 만드는 단위직교벡터 셋트에 의존 않는 것은 쉽게 증명되어 결국 가위율  $\kappa$ 만의 함수들로 된다. 따라서 점도계적으로 흐르는 단순유체의 응력을 결정해 주는 물성함수들은

$$T_{12}=\tau(\kappa), \quad (4.11)$$

$$T_{11}-T_{33}=\sigma_1(\kappa), \quad (4.12)$$

$$T_{22}-T_{33}=\sigma_2(\kappa). \quad (4.13)$$

여기서  $\tau$ 를 가위응력함수,  $\sigma_1$ 과  $\sigma_2$ 를 수직응력함수라 부른다. 이들은 물질고유의 것이므로 어느 점도계를 사용하더라도 같은 함수관계가 나와야만 한다.

가위변형율이  $\kappa=0$ 인 경우에는  $M=0$ 이고 이를 물성불변칙 (4.8)에 대입하면



$$\mathbf{Q} \cdot \mathbf{h}(0) \cdot \mathbf{Q}^T = \mathbf{h}(0)$$

변하지않는 텐서로서 등방성인 것은 1에 비례하는 것 뿐인데  $\mathbf{h}:\mathbf{1}=0$  이므로  $\mathbf{h}(0)=0$  이라는 결론에 도달한다. 즉,

$$\tau(0)=\sigma_1(0)=\sigma_2(0)=0 \quad (4.14)$$

또한, 물성불변칙 (4.8)에

$$\mathbf{Q} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

을 사용하면  $\mathbf{Q} \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{Q}^T = -\mathbf{M}$  이고 따라서

$$\mathbf{Q} \cdot \mathbf{h}(\mathbf{M}) \cdot \mathbf{Q}^T = \mathbf{h}(-\mathbf{M}). \quad (4.15)$$

이를 행렬로 표기하면 왼 쪽 항에서는  $\tau(\kappa)$ 의 부호만 바뀌므로

$$\begin{aligned} \tau(-\kappa) &= -\tau(\kappa), \\ \sigma_1(-\kappa) &= \sigma_1(\kappa), \quad \sigma_2(-\kappa) = \sigma_2(\kappa). \end{aligned} \quad (4.16)$$

즉, 가위응력은 가위율의 홀함수고 수직응력은 짝함수라는 것이다.

점도함수  $\eta$ 는 다음과 같이 정의한다.

$$\begin{aligned} \eta(\kappa) &\equiv \tau(\kappa)/\kappa, \quad \kappa \neq 0, \\ \eta(0) &\equiv \tau'(0). \end{aligned} \quad (4.17)$$

이밖에  $\eta(\kappa) > 0$  라는 가정을 하는데 이는 흔히 열역학적 논의와 깊은 관계가 있다. 이 가정에 의하면  $\kappa=0$  주위에서 가위응력 함수  $\tau(\kappa)$ 는 항상증가하므로 그 역인 가위율함수  $\lambda$ 가 존재한다.

$$S = \tau(\kappa), \quad \kappa = \tau^{-1}(S) \equiv \lambda(S). \quad (4.18)$$

예를 들어 뉴턴유체의 경우에는

$$\begin{aligned} \tau(\kappa) &= \eta_0 \kappa, \quad \sigma_1(\kappa) = \sigma_2(\kappa) = 0, \\ \eta(\kappa) &= \eta_0, \quad \lambda(S) = S/\eta_0. \end{aligned} \quad (4.19)$$

## 5. 각종 점도계

지금까지의 관점에 비추어 보면 비압축성 단순유체를 다루는 점도계의 역할은 일차적으로는 세 개의 응력함수를 결정하는 일이고 그 다음으로는 수직응력효과와 같은 독특한 현상들을 관찰하는 일이다. 점도계 내의 속도분포를 계산하려면 식(2.11)에 응력함수를 대입하여 얻은 운동방정식

$$\nabla \cdot [\mathbf{h}(\mathbf{M})] - \nabla(\rho\phi + p) = \rho\mathbf{a} \quad (5.1)$$

을 주어진 경계조건을 써서 풀어야 한다. 여기서는 지나친 혼잡을 피하기 위해 주요 계산결과만 보이고 나서 실제 물질에 대한 관찰과 비교토의키로 한다.

### (1) 모세관 점도계 (Poiseuille flow)

속도분포 :  $v_r=0, v_\theta=0, v_z=u(r)$ .

경계조건 :  $\begin{cases} u(R)=0, \\ \text{중심축 } (r=0) \text{ 에서 } T \text{ 는 연속적.} \end{cases}$

계산결과 :

$$\begin{aligned} u(r) &= \int_r^R \lambda \left( \frac{1}{2} f W \right) dW, \\ \kappa^+ &\equiv \frac{4Q}{\pi R^3} = \frac{4}{S^{*3}} \int_0^{S^*} S^2 \lambda(S) dS \equiv \lambda^+(S^*), \quad (5.2) \\ \lambda(S^*) &= -\frac{1}{\pi R^3 f^2} \frac{\partial}{\partial f} (f^3 Q) = \lambda^+(S^*) \left[ \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \frac{\partial \ln \lambda^+(S^*)}{\partial \ln S^*} \right], \end{aligned} \quad (5.3)$$

단,  $f$ 는 상수고

$$S^* \equiv \frac{1}{2} f R = -T_{rz}|_{r=R}$$

은 모세관 벽에 작용하는 가위응력이다. 실제 유체에 대하여 모세관 점도계로 측정할 수 있는 것은 겉보기 가위율  $\kappa^+$ 과 겉보기 가위응력  $S^*$ 므로 직접결정 되는 것은 함수  $\lambda^+$ 고, 진짜 물성함수  $\lambda$ 는 공식(5.3)을 사용 환산하여 구해야 된다.

모세관 점도계의 끝에서 유체가 대기중 (일정 기압  $p_0$ )으로 나올 때에 출구의 관벽에 작용하는 수직응력은 표면장력등을 무시하면

$$\begin{aligned} \Gamma &\equiv p_0 - (-T_{rr}|_{r=R}) \\ &= \frac{1}{R^2} \int_0^R r \left[ \hat{\sigma}_1 \left( \frac{1}{2} f r \right) - 2\hat{\sigma}_2 \left( \frac{1}{2} f r \right) \right] dr, \end{aligned} \quad (5.4)$$

단,  $\hat{\sigma}_1(S) \equiv \sigma_1[\lambda(S)]$ 고  $\hat{\sigma}_2$ 도 마찬가지다. Fig. 2.에 보인 바와 같이  $\Gamma < 0$  이면 나오는 유체 줄기가 부풀 것이고  $\Gamma > 0$  이면 오히려 가늘어질 것임이 예측된다. 이런 현상은 폴리에틸렌 산화물의 수용액등에서 흔히 관찰되며 합성섬유를 뽑아낼 적에 특히 중요하다.

뉴턴유체의 경우에는

$$\kappa^+ = \lambda(S^*) = \lambda^+(S^*) = S^*/\eta_0, \quad \Gamma = 0,$$

이므로  $\lambda$ 와  $\lambda^+$  간의 차나 수직응력효과나 모두 없어진다. (식 (1.5) 참조)

### (2) 원기둥 점도계 (Couette flow)

속도분포 :  $v_r=0, v_\theta=r\omega(r), v_z=0$ .

경계조건 :  $\omega(R_1)=0, \omega(R_2)=\Omega$ .

계산결과 :

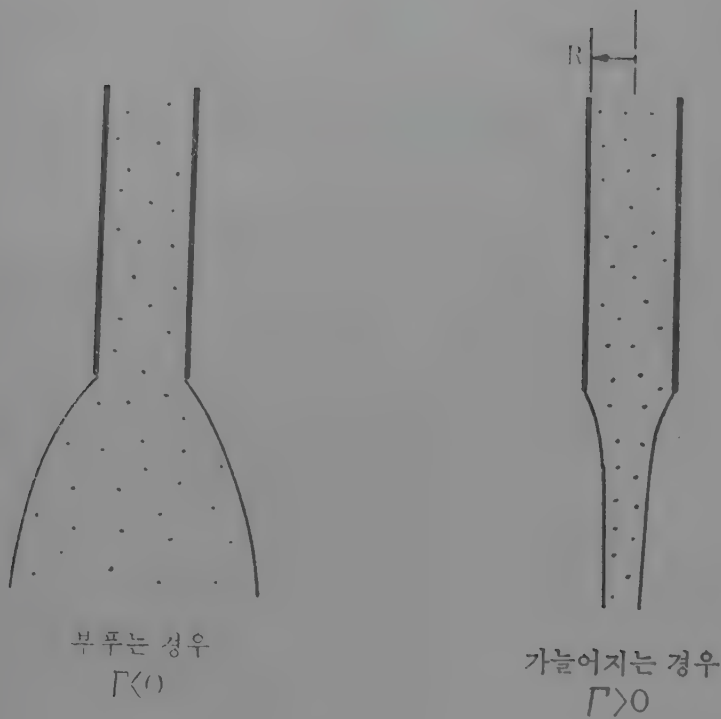


Fig. 2 모세관 점도계 끝에서 나오는 유체 줄기의 모양

$$\omega(r) = \int_{R_1}^r \lambda \left( \frac{M}{2\pi W^2} \right) \frac{dW}{W},$$

$$\Omega = \frac{1}{2} \int_{\beta S_1}^{S_1} \lambda(S) \frac{dS}{S}$$

단  $S_1 \equiv M/2\pi R_1^2$  이고  $\beta \equiv R_1^2/R_2^2$ .

$$Y(S_1) \equiv 2M \frac{\partial \Omega}{\partial M} = \lambda(S_1) - \lambda(\beta S_1), \quad (5.5)$$

이로부터 귀납법에 의하여

$$\kappa_1 \equiv \sum_{n=0}^{\infty} Y(\beta^n S_1) = \lambda(S_1). \quad (5.6)$$

따라서 각속도  $\Omega$ 와 단위높이당 소요되는 토크  $M$ 을 측정함으로써 원칙적으로 물성함수  $\lambda$ 를 결정할 수 있다.

식(1.5)에서 논의하였던 수직응력효과의 계산은

$$\Delta T_{rr} = \int_{R_1}^{R_2} \left[ \hat{\sigma}_2 \left( \frac{M}{2\pi r^2} \right) - \hat{\sigma}_1 \left( \frac{M}{2\pi r^2} \right) - \rho r^2 \omega(r)^2 \right] \frac{dr}{r}, \quad (5.7)$$

따라서 Fig.1의 아랫편에 보인 바와 같이 바깥쪽 벽의 수직응력이 더 크거나 ( $\Delta T_{rr} < 0$ ) 안쪽 벽이 더 크거나 ( $\Delta T_{rr} > 0$ )의 두 가지 가능성이 다 있다.

원기둥간의 간격이 아주 좁을 때에는 위의 공식들이 아래와 같이 간단해진다.

$$\left\| \frac{\Omega}{\Delta T_{rr}} \right\| = \frac{R_2 - R_1}{R_1} \left\| \frac{\lambda(S_1)}{\hat{\sigma}_2(S_1) - \hat{\sigma}_1(S_1)} \right\| + O \left[ \left( \frac{R_2 - R_1}{R_1} \right)^2 \right], \quad (5.8)$$

원기둥 점도계의 윗 면이 대기중(일정 기압  $p_0$ )에 노출되어 있을 때에 중력과 계면현상등을 무시하면

$$\begin{aligned} \Lambda &\equiv \frac{\partial}{\partial r} [p_0 - (-T_{zz})] \\ &= -\rho r \omega(r)^2 + \frac{1}{r} \left[ \hat{\sigma}_2 \left( \frac{M}{2\pi r^2} \right) - \hat{\sigma}_1 \left( \frac{M}{2\pi r^2} \right) \right] \\ &\quad + \frac{M}{\pi r^3} \hat{\sigma}_1' \left( \frac{M}{2\pi r^2} \right), \end{aligned} \quad (5.9)$$

즉 Fig.3에 보인 바와 같이 유체 윗 면이 안쪽 벽을 따라 기어 내리는 경향일수도 ( $\Lambda < 0$ ) 있고 반대로 기어 오르는 경향일 수도 ( $\Lambda > 0$ ) 있다.

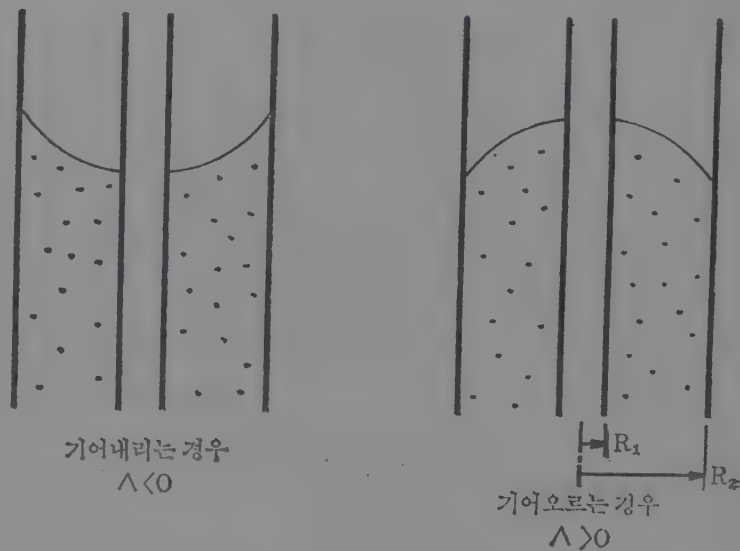


Fig. 3. 원기둥 점도계에 든 유체 윗 면의 모양

이들 수직응력효과는 폴리이소부틸렌 용액등의 다양한 물질에서 관찰되며 특히 표면이 중심 벽을 따라 기어 오르는 현상은 교반기 설계등에 큰 영향을 끼친다.

뉴턴유체의 경우에는 (식(1.4)-(1.5) 참조)

$$\kappa_1 = \frac{2\Omega}{1-\beta} = \lambda(S_1) = \frac{S_1}{\eta_0},$$

$$\Delta T_{rr} < 0, \quad \Lambda < 0,$$

따라서 원기둥 점도계내의 뉴턴유체는 Fig.1과 Fig3의 원편과 같은 모양을 나타낸다.

### (3) 원뿔 점도계 (Cone and plate flow)

원뿔점도계는 Fig.4에 보인 것과 같이 중심축이 일치하는 원뿔과 원판 사이에 유체를 넣고 한 쪽은 일정한 각속도  $\Omega$ 로 돌리며 다른 쪽은 움직이지 않도록 유지하는데 소요되는 토크  $M$ 과 축방향의 수직력  $N$ 을 측정하도록 되어 있다. 이를 위한 계산에는 관성을 무시하는 것과 원뿔·원판 사이의 각도  $\alpha$  (Fig.4 참조)가 극히 작다는 가정이 필요하다.



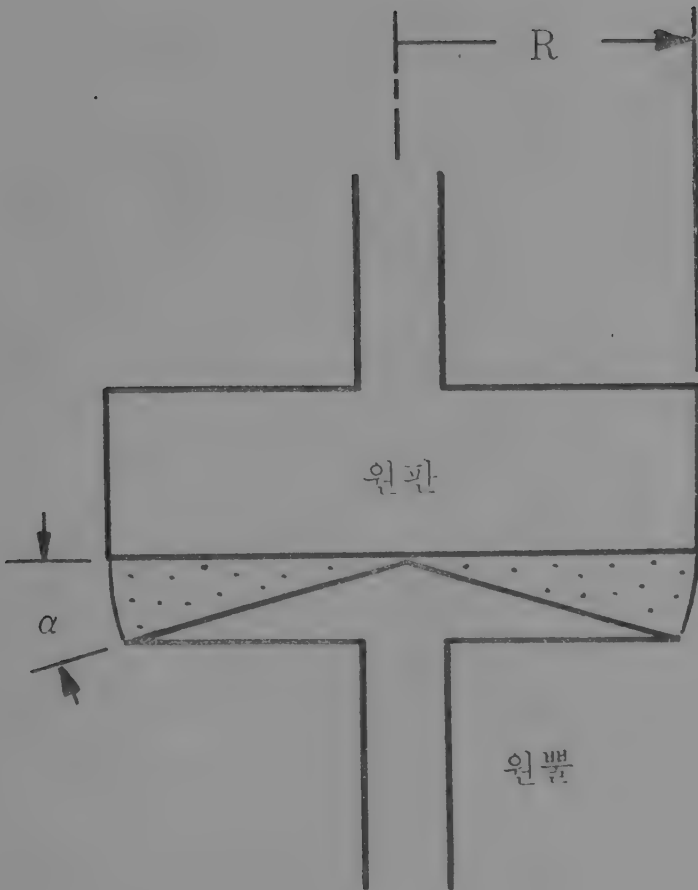


Fig. 4. 원뿔 점도계

속도분포 :  $v_r=0, v_\theta=0, v_z=r \sin \theta \omega(\theta)$ .

경계조건 :  $\omega\left(\frac{1}{2}\pi\right)=0, \quad \omega\left(\frac{1}{2}\pi-\alpha\right)=\Omega,$

$$T_{rr}|_{r=R}=-p_0.$$

계산결과 :  $\kappa=\Omega/\alpha,$

$$M=\frac{2}{3}\pi R^3 \tau(\kappa), \quad (5.10)$$

$$n \equiv \frac{N}{\pi R^2} + p_0 = \frac{1}{2} [\sigma_1(\kappa) - \sigma_2(\kappa)], \quad (5.11)$$

$$p_0 - (-T_{\theta\theta}) = \sigma_1(\kappa) - \ln\left(\frac{R}{r}\right) [\sigma_1(\kappa) + \sigma_2(\kappa)]. \quad (5.12)$$

따라서 측정치  $\Omega, M, N$  으로부터 물성함수  $\tau$  와  $\sigma_1 - \sigma_2$  를 바로 구할수 있다. 공식(5.12)에 보인 것은 원판에 수직으로 작용하는 응력으로서, 중심으로부터의 위치  $r$  에 의존하는 관계를 실험적으로 결정하려면 원판에 작은 구멍들을 뚫고 모세관을 하나씩 꽂아 올라 오는 액면 높이의 분포를 기록하면 된다. 실제로 폴리에틸렌 산화물의 수용액등에서 식(5.12)의 예측과 같은 대수적 분포가 확인되었고 그로부터 함수  $\sigma_1 + \sigma_2$  를 계산해낼 수 있었다. 그러므로, 원칙적으로는 원뿔 점도계의 사용으로 단순유체의 세 응력함수를 모두 결정할 수 있는 것이다.

#### (4) 원판 점도계 (torsional flow)

원판점도계는 여러가지 면에서 원뿔 점도계에 가까우므로 설명의 중복을 피한다. 이를 위한 계산에도 역시 관성을 무시하지 않으면 안된다. (Fig.5 참조)

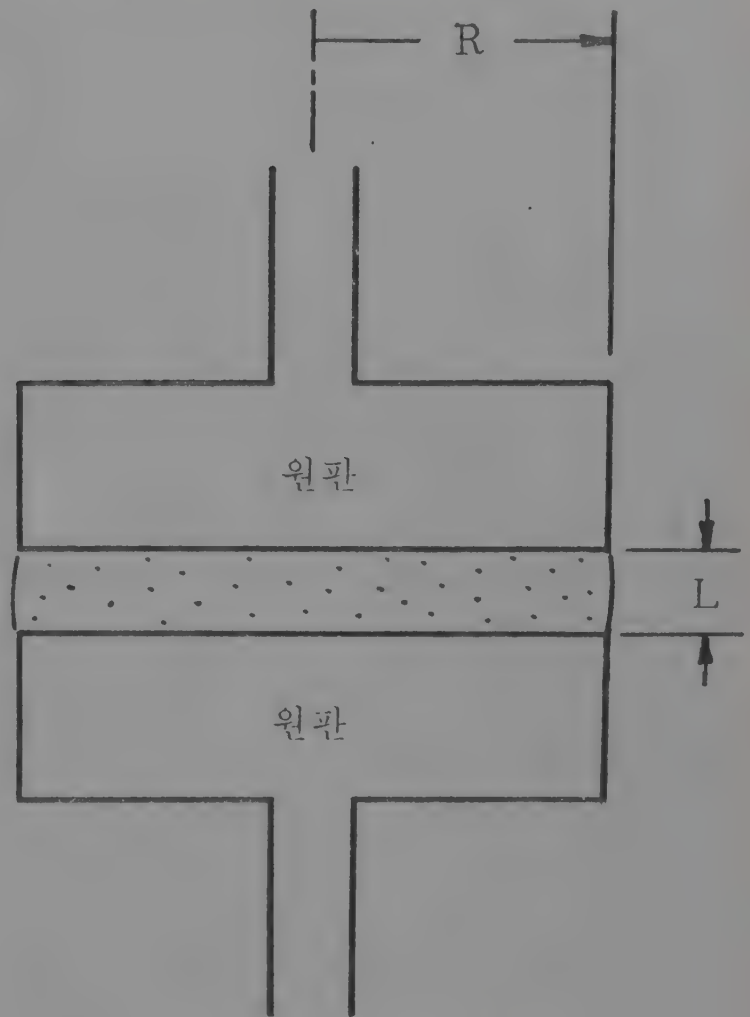


Fig. 5 원판 점도계

속도분포 :  $v_r=0, v_\theta=r\omega(z), v_z=0.$

경계조건 :  $\omega(0)=0, \quad \omega(L)=\Omega,$

$$T_{rr}|_{r=R}=-p_0.$$

계산결과 :  $\kappa=\frac{r}{L}\Omega, \quad \omega(z)=\frac{z}{L}\Omega,$

$$S^+ \equiv \frac{2M}{\pi R^3} = \frac{4}{\kappa^{*3}} \int_0^{\kappa^*} \kappa^2 \tau(\kappa) d\kappa, \quad (5.13)$$

$$\tau(\kappa^*) = S^+ \left[ \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \frac{\partial \ln S^+(\kappa^*)}{\partial \ln \kappa^*} \right], \quad (5.14)$$

단,  $\kappa^* \equiv R\Omega/L$  은 겉보기 가위율. 따라서 직접 결정되는 겉보기 함수  $S^+(\kappa^*)$ 로부터 공식(5.14)에 의하여 물성함수  $\tau$  를 계산해야 한다.

수직응력효과에 대한 아래의 계산결과는 원뿔 점도계의 경우와 마찬가지로 방법으로 활용된다.

$$2\sigma_1(\kappa^*) - \sigma_2(\kappa^*) = n \left[ 2 + \frac{\partial \ln n(\kappa^*)}{\partial \ln \kappa^*} \right], \quad (5.15)$$

$$p_0 - (-T_{zz}) = \sigma_1(\kappa) - \int^{\kappa^*} \sigma_2(W) \frac{dW}{W}, \quad (5.16)$$

단,  $n$ 의 정의는 식(5.11)에서와 같다.

지금까지 다른 점도계들이 가장 대표적인 것이기는 하나 이 밖에도 몇 가지 다른 종류들이 간혹 쓰여진다. 가장 고무적인 사실은 윤활유, 고무진, 각종 고분자 액체 및 용액등의 광범위한 물질들에 대하여 여러 다른 점도계로 결정한 응력함수들이 서로 일치하는 것이다. 따라서 이들을 비압축성 단순유체로 간주하는 데 별모순이 없다.

점도계사용시의 기술적 문제점은 무수히 많으나 가장 중요한 몇 가지만 생각해 보면 다음과 같다. 첫째로 이론식에서 가정하는 것과 같은 정상상태, 이상적 경계 조건등은 실제와는 거리가 있는 것이 보통이다. 따라서 초기효과(시간적 제약), 말단효과(공간적 제약) 등의 충분한 이해가 필요하다. 흔히 가정하는 경계조건 중에 유체가 점도계의 벽에 항상 붙어 움직인다는 것이 있는데 극히 희박한 밀도의 기체나 농도가 높은 고분자 용액등의 경우에는 미끄러지기도 하는 것이 알려져 있으나 대부분 액체의 경우에는 이 가정이 별로 틀리지 않는 것으로 보인다. 둘째로 점도계내 유체의 운동으로 인하여 단위부피, 단위시간당

$$T:D = \kappa \tau(\kappa) = \kappa^2 \eta(\kappa) > 0$$

의 열이 발생하여 온도를 높여 주는데 점도는 온도에 아주 예민하므로 이를 어떻게 조절하느냐에 따라 실험 오차의 범위가 크게 좌우된다. 셋째로 점도를 측정하려는 샘플의 문제인데 순도, 균일성, 이력 등이 미치는 영향이 큰 것이 보통이다. 점도계운전중의 고분자 액체의 저급화, 샘플의 산화, 점도계 벽으로의 일부 성분의 흡착등도 그 원인이 된다. 어느 경우건 실험자가 취급하는 물질에 충분히 익숙해짐으로서 샘플링 방법이나 실험방법의 특성이 아닌, 물질 고유의 대표적 특성을 측정할 수 있도록 노력해야 한다.

## 노 트

텐서 표현을 간략히 하기 위하여 Gibbs 식의 기호를 사용하였고 각종 텐서성분간의 구분은 명시하지 않았다. §4에 나오는  $M$ 과  $T$ 의 행렬은 각각

$$[M] = [b_i \cdot M \cdot b_j], \quad [T] = [b_i \cdot T \cdot b_j]$$

을, 그리고  $b_i$ 의  $i$ 와 그 외의  $T_{rr}$ ,  $v_\theta$  등속은 모두 물리적 성분을 나타낸다.

좌표는 통상의 직교좌표  $(x, y, z)$ , 원주좌표  $(r, \theta, z)$ ,

구좌표  $(r, \theta, \phi)$  등을 사용하였다.

아래의 문헌 1은 본강좌의 교재므로 보다 상세한 내용과 참고문헌의 출처는 여기서 찾아 보기 바란다. 문헌 2는 유동학 이론의 발전에 결정적 기여를 한 논문들을 모아 놓은 것이고 문헌 3은 이들을 체계화한 저술이다. 연속체 역학의 제일 가는 교재로는 문헌 4를, 텐서의 기초와 유체역학의 교재로는 문헌 5를 각각 추천한다. 유동학의 연구대상이 되는 각종 현상들을 풍부한 경험으로 주의깊게 토의한 것은 문헌 6, 7이다. 유동학의 최근 응용예들은 문헌 8에서 찾을 수 있고 열역학쪽으로서의 연장에 대하여 국내에서 손쉽게 찾아 볼 수 있는 자료는 문헌 9다.

## 문 헌

1. B. D. Coleman, H. Markovitz & W. Noll, "Viscometric Flows of Non-Newtonian Fluids," Springer, Berlin, 1966.
2. C. Truesdell (ed.), "Continuum Mechanics. II. The Rational Mechanics of Materials," Gordon & Breach, New York, 1965.
3. C. Truesdell & W. Noll, "Handbuch der Physik (S. Flügge, ed.). III/3. The Non-Linear Field Theories of Mechanics," Springer, Berlin, 1965.
4. C. Truesdell & R. A. Toupin, "Handbuch der Physik (S. Flügge, ed.). III/1. Principle of Classical Mechanics and Field Theory," Springer, Berlin, 1960.
5. R. Aris, "Vectors, Tensors and the Basic Equations of Fluid Mechanics," Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1962.
6. A. G. Fredrickson, "Principles and Applications of Rheology," Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1964.
7. F. R. Eirich (ed.), "Rheology. Volumes 1-4," Academic Press, New York, 1967.
8. C. D. Han, "On Slit-and Capillary-Die Rheometry," Trans. Soc. Rheol. 18, 163-190 (1974).
9. 윤창구, "혼합물의 열역학(제 1 보). 이상기체," 대한화학회지 17, 324-331 (1973).



<技術報告>

# 화학공장에서의 부식진단 기술

尹 昌 求\*

## On the Investigation Technique of Corrosion in Chemical Plants

C. K. Yun\*

### Abstract

Major problems in an investigation of corrosion in chemical plants are: understanding the field conditions (operation, sampling), laboratory tests (chemical analysis, testing materials), procuring documents (design criteria, maintenance record, accident report), and relations with plant personnel (engineers, executives). In this report, we discuss these problems in view of our recent experience with a local industry.

### 초 록

부식진단이 목표로 하는 것은 뜻하지 않은 조업중단, 경제적 손실, 안전사고등의 예방이다. 기존의 화학공장 시설을 진단하는 경우에 문제되는 점은 현장파악(조업조건, 샘플링등), 실험실 테스트(분석, 재료 시험등), 기록확보(설계조건 '장치이력, 사고보고서등) 및 대인관계(조업인원, 경영진등)로 크게 나눌 수 있다. 이 보고에서는 최근 경험을 기준으로 하여 국내 기존 화학공장 부식진단의 문제점등을 토의한다.

### 1. 서 론

공장의 부식은 많은 산업시설을 해외에서 도입해야 하는 우리에게 가장 절실한 문제의 하나라고 말할 수 있다. 특히 화학공업과 같이 자재 소모율이 높은 경우의 부식과 방지기술이 각개 공장의 생산성은 물론 국가적 차원에서의 공업화 계획에 미치는 영향은 막대한 것이다. 부식문제는 많은 인자의 영향을 받는 때문에 국지적 성격이 강할뿐더러 이 보고에서 다루려는 부식진단의 경우에는 공장편제와 대인관계등의 요소가 크게 작용하므로 짧은 경험이기에는 하나 최근 국내에서의 부식진단 케이스를 중심으로 하여 문제점을 토의하는 방도를 택하기로 한다.

부식진단이 수행되는 경우는 흔히 다음과 같다. 공장에서의 생산과 정비상의 발생이 일어나 부식문제라고 판단되어 이의 해결을 자체의 기술진이나 외부전문가에 의뢰하게 되기도하고 때에 따라서는 여러해 동안에 거듭되는 문제로 골치를 앓거나 고장의 가능성을 우려하여 부식진단을 생각하게 된다. 진단을 담당하

이는 우선 진단계획을 수립하고 여러가지 방법에 의한 문제의 분석과 현황파악을 통해 원인을 규명하여 방지 대책을 제시함으로써 진단이 끝나게 된다.

부식진단이 목표로 하는 것은 첫째로 뜻하지 않은 조업중단을 방지하여 운휴로 인한 손실과 처리중인 원료와 제품의 손실을 줄이려는 것이고, 둘째로 안전사고를 예방하여 조업인원과 각종 시설물에 피해가 없도록 하려는 것이며, 셋째로 부식생성물에 의한 제품오염을 막으려는 것 등이다.

부식진단의 열쇠는 부식으로 인한 각종 사고의 정확한 원인분석에 있다해도 과언이 아니다. 사고원인은 설계, 제작, 조업상의 문제로 대분된다. 설계시에 공정환경을 충분히 고려하지 않은 재료선택이나 미숙한 구조설계 또는 잘못 선정된 조업절차등이 사고의 근본 원인인 경우가 드물지 않다. 특히 우리나라에는 외국에서 들여온 화학공장이 많아 이러한 설계상의 잘못이 있더라도 밝히기 힘든것이 보통이다. 정상조업에 들어가기 전의 시운전단계에서 수명이 다 해 버린 화학장치들 애기를 심심치 않게 들을수 있다. 장치제작과 공장건설 상의 결함도 설계문제와 공통되는 점이 많다. 미숙한 용접솜씨라던가 부실한 열처리나 페인팅, 무리

\* 한국과학기술연구소 화학공정연구실  
Korea Institute of Science and Technology.

한 배관등은 물론이고 설계와 어긋난 제작이나 재료선택이 모두 사고원인으로 등장하게 된다. 그러나 가장 빈번한 사고원인은 조업상의 문제들이다. 조업인원의 미숙으로 잘못된 운전을 하거나 특정장치를 설계시에 예상않았던 험한 환경에서 사용하는것, 경기에 따라 설비용량을 초과한 무리한 생산을 요구하는 경영방침, 설계수명이 지난 장치등은 조만간에 부식문제를 일으키게 마련인 것이다. 여기에 또 한가지 추가한다면 미숙한 부식진단에 기인한 방식대책 자체가 사고원인이 될 수도 있는 것이다.

## 2. 화학공장 부식진단의 문제점

중소규모 또는 대규모 화학공장의 일개 단위를 대상으로 하는 경우, 진단요원의 구성은 최소로 잡아 경험 있는 부식기사와 기능공 각각 한사람씩이며 공장의 계장설비와 실험기구의 미비로 인해 빈번한 현장측정과 현장분석을 요하는 경우에는 기능공이 한두 사람 더 추가된다. 이 밖에도 조업요원 중에서 계장급 이상의 기사 한명이 현장에 계속 수행할 것과 진단반을 뒷받침하는 분석시험, 재료시험, 문헌정보등의 서비스가 불가결하다.

국내에서의 부식진단에는 여러가지 제약조건이 따르는데 주로 문제되는 것이 진단요원의 경험부족, 시간과 경비의 제약, 생산기술의 해외의존도 등이다. 아직 부식진단이 독립된 기술로 인정받지 못할 뿐더러 부식문제나 정비관계에서 능력을 나타내는 현장요원은 곧 생산담당으로 “승진”되는 일이 보통이며 국내의 방식관계 회사나 연구기관들도 화학공장과의 경험이 적어 충분한 자격의 진단반을 구성하기가 힘든 형편이다. 앞으로 부식진단의 혜택을 보는 화학공장이 많아져 가면 점차로 해결될 문제이지만 당분간은 주요 제약조건이 된다. 시간과 경비의 제약이 요구하는 바는 완전무결한 진단보다도 최단시간에 최소경비로 골자만을 파악하라는 것인데 예를 들어 특정장치의 수명연장보다는 운휴기간의 단축을 바라는 경영자의 생산 제일주의가 고려되어야 하는 것이다. 생산기술의 해외의존도가 주는 제약은 국내의 대다수 화학공장이 외국에서 도입된 것이라 설계조건과 기초데이터가 미비한 경우가 많아 이들을 추정하는 작업이 부식진단에 포함되어야 하는 경우와 기술도입시의 제약조건이 불리하여 설계제작에서 오는 원천적 부식문제의 추궁이나 설계자로 부터의 데이터획득이 힘든 일 등이다.

화학공장의 기존설비에 대한 부식진단에 따르는 많은 문제점들 중에 가장 중요한 몇가지만 간추리면 현장파악, 기록확보, 실험실험테스트, 방식대책수립 및 대

인관계 등이다.

### (1) 현장파악

현장조건을 파악하는 데에는 경제적이고 융통성있는 사전계획이 필요하다. 현장진단에 가장 이상적인 시기는 공장의 정기운휴를 전후해서인데 특히 공장외부에서 진단반이 오는 경우에는 정상조업중의 방문을 통해 생산과정, 조업조건 및 각개장치의 역할과 환경을 파악한 후에 운휴중 정비작업과 장치내부를 관찰하고 가능하면 운전을 멈추는 과정과 다시 시작하는 과정을 검토하는 것이 필요하다. 본격적 부식진단의 경우에는 전공정에 걸쳐 샘플을 채취하게 되는데 기초데이터가 미비한 공장의 경우에는 전체적 물질수지부터 세워야 하는 경우가 많다. 이는 화학공장에서의 부식은 반드시 문제부위에만 원인이 있는 것이 아니며, 확실한 물질수지가 없이는 조업조건의 파악이 힘들기 때문이다. 샘플 대상이 되는 원료, 중간제품, 각종재료등은 우선 충분한 양이 필요하며(특히 부식시험이 따르는 경우) 연속식 공정의 경우라 해도 이들의 상태가 일정하거나 균일한 것이 아닌 때문에 여러번에 걸쳐 채취한 샘플들을 통계적으로 취급하는 것이 바람직하다. 샘플의 채취, 보관 및 운송과정중에 변질하면 의미가 없으므로 이에 대한 대책이 계획에 포함되어야 한다. 샘플채취는 가능한한 현장요원에 맡기지 말고 진단요원이 직접 하는 것이 현명하다. 샘플채취가 적당하지 않은 개소에는 현장에서의 측정과 분석등이 따르는데 온도라던가 산소함량의 측정 및 특정장치의 분해검사, 사진촬영등이 그 예다. 말썽이나 사고가 있어 대체된 설비의 문제부위를 확보하여 관찰 또는 샘플채취 가능토록 하는 것이 중요한데 이에겐 공장과의 사전 협조가 필요한 것이 보통이다.

현장방문에서 기대할 수 있는 가장 큰 수확은 조업요원과의 의견교환이다. 인간적 관계를 활용하여 최대의 협조를 얻는것과 동시에 비관적사고를 유지하는 기술이 필요한데 현장에서는 주요장치마다 조금씩의 “미신”이 있는것이 보통이며 이론바 현장경험중에도 사실과 추측을 구분해서 받아들이는 것이 중요하다. 마찬가지로 진단요원이 특정 부식문제에 대한 즉흥적 추측을 마치 사실에 입각한 결론인양 제공하고 싶은 충동도 억제해야겠다.

### (2) 기록확보

현장파악과 실험실험테스트의 불필요한 중복을 피하려던 공장자체의 각종 기록을 사전에 확보하는 일이 중요해진다. 전체공정과 각개장치의 최초설계조건은 체제가 갖추어진 대단위 공장의 경우 보유하고 있는 수



가 많으나 중소규모의 경우에는 극히 드물다. 이들 조건을 되찾기 위해서는 원래의 설계제작자와 연락을 해야 하는데 외국업자의 경우에는 기술계약이 계속되고 있지 않는한 협조의 예가 드물고 국내업자의 경우에는 업체들의 빈번한 폐합때문에 난점이 있다. 조업기록 역시 계장설비와 실험설비를 구비한 곳에는 유용한 조업 데이터와 분석치들이 정리되어 있으나 중소공장의 경우에는 그런 예가 드물다. 또하나 문제되는 것은 각개 장치의 이력부가 미비한 것인데 특히 보수시에 사용한 재료와 구조변경사유등이 정비요원의 기억에만 의존하는 일이 많아 진단상의 애로를 가져온다. 부식에 기인하는 사고가 있었던 경우에는 사전보고서와 당시의 사진등이 큰 도움이 된다.

부식진단요원이 외부인인 때에 기록확보가 힘든 것은 공장측에서 공정 및 조업상의 비밀누설을 우려하는 경우이다. 여기에는 부식진단반이 속하는 기구의 공신력과 진단요원들이 대인관계에서 성공적이었느냐의 여부가 문제가 된다.

### (3) 실험실테스트

실험실에서의 테스트를 계획하고 주관하는 사람이 부식 진단반장 자신이면 가장 적당하다. 필요한 시험의 종류와 분석항목등을 결정하는 데에는 물론 시간과 경비의 제약이 중요하며 현장에 부속된 실험 설비를 최대한으로 활용하는 한편 본격적 재료시험등은 전문가에 의뢰함이 타당하다. 부식시험, 특히 환경모의시험기술에 대한 문헌자료가 국내에 많지 않은 것이 난점의 하나로 지적될수 있다. 다른방법에 의한 현장파악과 기록확보가 잘되면 실험실측의 부담이 크게 덜어진다.

### (4) 대책수립

화학공장의 경우에 가장 손쉬운 방식 대책의 하나가 부식환경이나 조업절차를 바꾸는 방법이다. 그러나 이 대책이 비현실적인 경우가 많은것은 제품의 생산량과 품질을 유지해야만 하는 제약 때문이다. 그 다음으로 할수 있는 것이 장치의 재질변경인데 완벽한 재질이 있는줄을 알아도 경제성은 물론이고 국산품이 없고 수입이 원활치 않거나 국내기술로 가공이 힘들어 사용할수없는 일이 흔하다. 특히 최초설계 취지를 알수없는 경우에는 안전한 대체재료 선정이 힘든 것이다. 아무튼 방식 대책의 제시를 위해서는 현장요원과의 긴밀한 협조와 국내외에 걸친 기술정보획득의 중요성이 더욱 강조된다.

### (5) 대인관계

공장의부로부터의 진단인 경우, 공장측 요원들과의 관계가 진단의 성패에 미치는 영향이 크다. 현장파악

과 기록확보에 현장기술진의 협조가 얼마나 중요한가는 위에 설명한 바와 같다. 부식진단은 근본적으로 진단반과 조업요원간의 공동작업이므로 이를 상호 인식하고 업무내용을 이해함으로써 서로 얻는것이 많아진다. 여기에서 잊지 말아야 할 것은 특정 공장설비의 운전과 성능에 대해서는 조업요원이 제일의 전문가라는 사실이다. 특히 교육수준의 차이가 큰 기능공을 대하는 경우에 상대방의 직업의식을 존중하고 이해성과 겸손한 태도를 유지함으로써 많은 협조와 정보를 얻을 수 있다.

경영진과의 관계에는 진단목적, 절차및 협조사항을 미리 인식시키는 일이 앞선다. 만약에 부식진단의 결과가 조금이라도 기술진의 책임을 추궁하는 근거로 쓰여질 가능성이 있다면 성공적 진단과 효과적 방식이 어려워 지므로 여기에 대하여 분명히 해둘 필요가 있다. 또한 공정상의 비밀보장문제등에 대하여 경영진이 확신을 가져야만 현장요원과의 협조가 가능해진다.

진단결과 방식대책을 제시하는 단계에서도 대인관계가 큰영향을 미친다. 최종적으로 방식업무를 수행하는 것은 현장요원이므로 이들 기술진이 문제를 충분히 인식하고 제시하는 방식대책을 긍정적으로 받아 들일수 있는 선에 도달하는 것이 긴요하다. 특히 비효율적이었던 자체방식경험에 기인한 회의적 태도를 보이는 경우에 끈기있는 설득이 요구될 수 있다.

경영진에 대한 최종보고에서 대책의 윤곽과 요점을 잘 전달하는 것이 효과적 방식업무를 가능케하는 첩경의 하나다.

## 3. 부식 진단의 예

최근 본 연구실에서 맡았던 부식진단의 예를 검토함으로써 앞에 기술한 일반론과 비교시키려는 것이 여기서의 목적이다. 진단대상이 되었던 화학공장은 중규모의 것으로서 부식문제에 대한 상당기간 동안의 자체 진단 노력끝에 외부에 의뢰하게 되었다. 본 연구소와의 계약상 공정과 직접 관련되는 부분의 내용을 밝힐수 없으므로 화학공장에서 흔한 공업용 보일러의 부식문제에 토의를 국한시키기로 한다. 진단의뢰의 직접적 계기가 된 보일러관계의 말썽은 수관파열 문제와 진조기속에 응축된 증류수의 부식성의 두가지였는데 일단 자체의 해결책을 따라 부식된 보일러 수관을 모두 갈아 끼우고 진조기 내부의 응축수 회수 계통은 많은 경비를 들여 구조와 재료를 모두 바꾸었다.

### (1) 현장파악과 기록확보

이 공장의 생산공정은 진단반이 처음 접하는 것이기

때문에 열번 가랑에 걸친 방문을 통하여 공정을 익히고 현장파악 작업을 실시하였다. 우선 각 성분별 물질수지를 수립하기 위한 전면적 샘플 채취와 아울러 부식된 금속재료들을 수집하였다. 보일러 외에는 거의 모두가 외국에서 도입된 근대적 설비이지만 약간의 장치별 명세 밖에 설계 조건등 데이터가 남은것이 없어 진단상 난점이 컸고 주요 장치별 이력 카드가 있기는 했으나 최근 기록이 없어 별로 도움이 되지 못했다. 보일러는 국내에서 납품된 10t/h 수관식(10kg/cm<sup>2</sup>) 3대로서 제조회사와 연락하여 쉽게 설계 데이터를 구할 수 있었다. 보일러가 공급하는 증기는 주로 건조기(해외도입설비)에서 소비되는데 이속에서 응축수에 부식된 금속재료(알루미늄 합금, 독일 G-AlMg<sup>3</sup>)의 샘플은 쉽게 얻었으나, 보일러 수관(탄소강관, 일본 STB 35)의 파열부 샘플은 구하지 못해 파열당시의 사진과 정비요원들의 기억을 더듬어 상태를 추정하는 도리밖에 없었다. 이는 교체된 수관의 상한 부분을 모두 잘라낸 후 원료저장소 확장공사에 사용해 버린 때문이었다. 보일러 관계의 배관과 물 샘플의 채취 개소는 그림 1과 같다. 샘플고유 번호로는 샘플 개소를 표시하는 로마자(K~Q)와 샘플일자를 구분하는 숫자(1~5)를 함께 사용하였다.

서 온 것인지 지금도 궁금한 일이다. 다음으로, 건조기에서 응축된 증류수의 pH 문제가 있었는데 표 1에 보이는 바와같이 샘플(M1~M5)과 측정일자에 따라 중성으로부터 높은 알칼리성까지의 여러 다른 값을 나타내는 혼란이었다.

표 1. 응축수 pH 측정치

샘플	채취일자	측정일자	pH	비고
M 2	7/20	7/22	8.7	마개있는 병에 담아 보관
		8/8	7.2	
M 3	7/30	8/1	9.8	
		8/8	10.0	
		8/16	9.8	
		8/20	7.8	비커에 담아 밤새 방치후
M 5	8/20	8/20	7.3	현장으로부터 탁송

공장측에서 현장 측정한 값도 pH 7가량의 중성으로 보고되었다. 결국 밝혀진 것은 응축수의 pH는 10에 가까우나 샘플채취후(특히 냉각중)에 대기와 접촉하면 탄산가스를 흡수하여 중화된다는 사실이었고 응축수중의 알칼리분은 건조기 부식문제의 이해에 중요한 열쇠를 제공하여 주게 되었다.

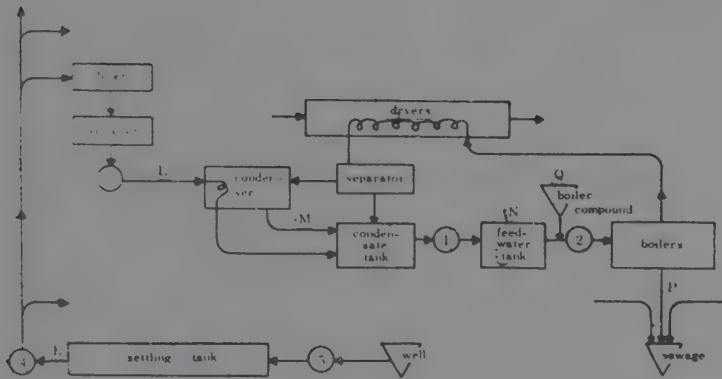


Figure 1. Flow diagram for boilers and dryers. Circles denote pumps.

샘플 채취작업중의 흥미있는 사건 두가지를 소개해본다. 모든 샘플을 진단반원들이 직접 채취하다가 용수처리장에 많은 거리관계로 현장공원 한 사람을 시켜뒀던 바(K1), 나중에 분석하여 보니 용수가 아니라 증류수에 가까운 물임이 판명되었고 이로인한 물질수지상의 혼란과 분석법의 재검토등에 한 주일 가량의 시간 낭비가 있었다. 그후에 다시 채취한 용수샘플들(K2, K3 등)과는 너무도 판이하므로 샘플 K1이 어디

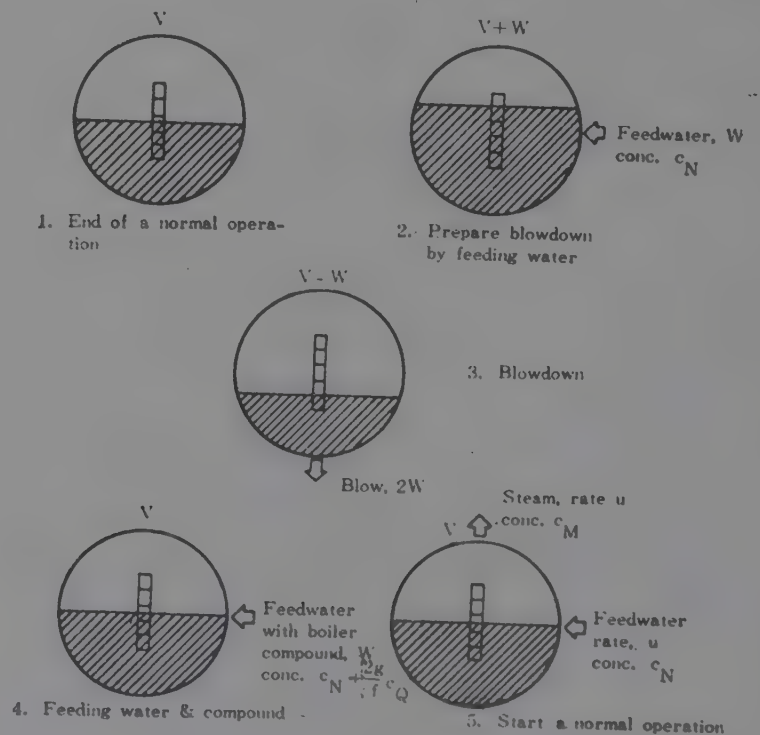


Figure 2. Boiler blowdown sequence. Only the upper drum and its level indicator are shown. V, V+W, V-W indicate the total quantity of water in the boiler.



이 공장에서는 보일러 청관제를 물과 가루 두가지 형태로 구매, 사용하는데 이는 관수의 알칼리성유지, pH 완충작용, 관석형성방지등을 목적으로 하는 것으로서 진단반이 청관제 회사와 직접 연락을 취하여 성분치등의 문제점을 토의할 수 있었다. 현장의 정비과 요원과 보일러공들로부터 매 8시간마다 그림 2와 같은 순서로 관수의 일부를 불어내고(blowdown) 그동안의 증기발생 톤당 30g의 청관제를 첨가해 주는 것을 알게 되었는데 청관액과 가루를 구분않고 사용해 오다가 최근에는 청관액을 주로 쓴다는 얘기였다.

어느 보일러공과의 조업절차 토의중 재미있던 일은 증기 발생량보다 더 많은 양의 물이 응축되어 돌아온다는 주장이었다. 배관을 따라가며 상세히 검토한 결

과 밝혀진것은 그림 1에 보인바와 같이 연화기를 거친 새물이 급수탱크가 아니라 응축수 탱크로 공급된다는 사실이었다.

## (2) 실험실 테스트와 문제 해석

현장에서 가져온 샘플들의 분석 항목은 배당된 인원, 시간과 예산상의 제약때문에 최소로 줄여 잡았다. 이 중에 용존산소는 현장에서 측정하였고 pH, 비전도도, P-알칼리도, M-알칼리도, P-산도, M-산도 Ca, Mg, CO<sub>2</sub>(전탄산)등의 분석은 연구실 자체에서하고 Na, Fe, SO<sub>4</sub>, Cl, PO<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>(유리탄산)등은 분석실에, 그리고 금속재료들의 시편 제작과 현미경 사진등은 재료 시험실에 각각 의뢰하였다. 각 샘플의 분석치는 표 2와 같다.

표 2. 각 샘플의 분석치

번 호	샘 개 소	비도 전도  m-mho cm	pH	P-알칼리도	M-알칼리도	P-산도	M-산도	Ca 경도	Mg 경도	Fe	Na	SO <sub>4</sub>	Cl	PO <sub>4</sub>	총 CO <sub>2</sub>	유리 CO <sub>2</sub>	용존 O <sub>2</sub>			
				측정 농도	증류 수포 화	분 압	습 온 도													
								CaCO <sub>3</sub> 환산 ppm										ppm		mmHg
K 1	용 수	(0.13)	(6.5)	(0)	(19)	(3)		(19)	(11)	(0.4)		(8)	(4)				5.7	5.5	116	
K 3				6.9	0	18	7		72	35			22	37		53.4	34.0			
L 2	연 수	0.49	6.5	0	43	8		2	0	0.3		18	20				4.3	4.7	100	
L 3													18	23			18.2			
M 2	응축수	0.03	8.7	0	5	3		2	0	8.2	8	1	2	0.1		0	1.1	1.8	37	30.5
M 3				9.8	6	20	0		0	3						14.4	0			
N 2	보일러	0.21	7.3	0	20	2		3	0	0.7		13	12	0.3	18.4		2.6	2.9	63	33.0
N 3	급 수		7.6													1.3				
P 1	보일러 관 수		11.8																	
P 2		6.00	11.8	69	549	0		0	1	12.6	1200	539	322	39.0		0	1.7	2.3	52	35.5
P 3			11.7													144.0	0			

우선 보일러 수관의 부식이 안(관수쪽)으로부터나 또는 밖(불꽃쪽)으로부터나를 결정해야 되었는데 정비공들의 증언을 종합하여 관벽이 안으로부터 얇아진 끝에 구멍이 난것이라는 결론을 얻었다. 수관이 파열 또는 약화된 곳은 아랫드럼보다 조금 위 부분으로 백토에 묻혀 직접 불꽃이 닿는곳이 아닌것과 약화된 수관들의 외면은 형태를 유지하고 있는 사진등도 이 결론을 뒷받침 해주었다. 보일러 수관내에서의 film boiling 현상에 의해 열 전달이 나빠지고 따라서 관벽이 과열되는 지점이 생긴다는 것은 이내 잘 알려져 있는 사실이므로 이에 입각한 설명을 시도하였다. 즉, 이러한 과

열점에서 관수가 급격히 농축, 국부적으로는 수 %의 농도에 까지 달하는 가성소다 용액이 되어 뜨거운 관벽과 계속 접촉하므로써 부식을 일으켰다는 것이다. 이 방향으로의 생각에 잇달아 일어나는 의문은 첫째로 어째서 청관제속의 인산소다가 pH 완충작용을 못하였는가 하는 점이고, 둘째로 보일러에 들어가는 것은 급수와 청관제 뿐인데 농축될만한 가성소다의 출처는 어디인가 하는 점이다. 이에 대한 해답을 얻기 위하여 실제로 사용해온 청관제들을 분석, 표 3과 같은 결과를 얻었다.

표 3. 청관제 분석치

샘플	비중	PO <sub>4</sub> (Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	CO <sub>3</sub> (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	SO <sub>4</sub>
		무	계	%
청관액	1.144	4.2(7.4)	1.7(4.2)	0
청관가루	—	13.7(24.0)	16.2(39.0)	

여기에서 주목할일은 청관제의 인산분함량은 기대보다 낮은 반면에 탄산분은 꽤 많은 양이라는 사실로서 이것이 보일러 관수의 pH에 미치는 영향을 보기위해 두 청관제와 관수샘플(P3)을 각각 증류수에 희석할때의 pH 곡선을 구한것이 그림 3이다.

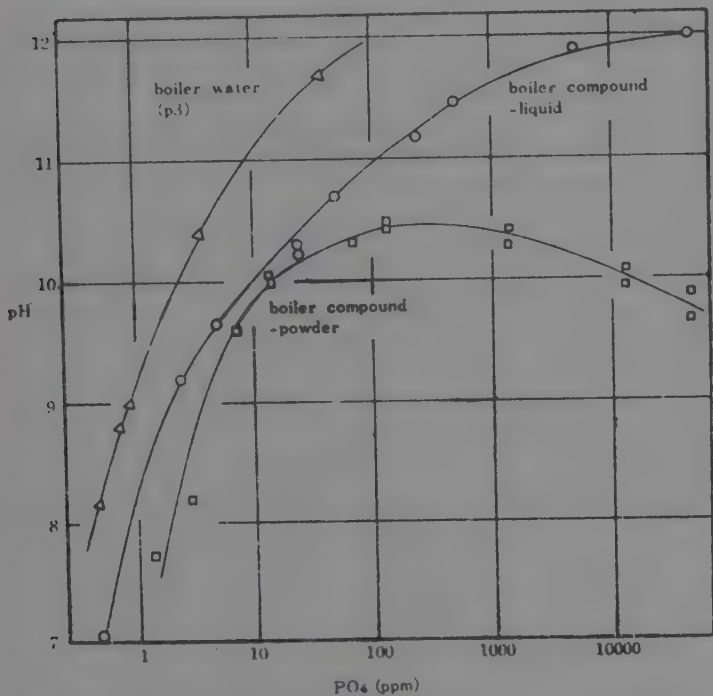


Figure. 3. pH of boiler compounds and boiler water upon dilution.

이 그림에서 청관액의 희석곡선은 순수한 제 3 인산 소다의 것과 일치하나 청관가루의 경우는 매우 다른 데 이는 소다회 함량이 미치는 영향인 것으로 보인다. 그러나 가장 흥미있는 사실은 관수의 희석곡선이 어느 청관제와도 일치하지 않는다는 것이다. 표 2에 보인 이온농도 분석치를 관수속의 소다염들로 환산하고 남

표 4. 보일러 관수속의 소다화합물 환산농도

분자식	ppm
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	795
NaCl	532
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	67
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	347
NaOH	974

는 나트륨분을 모두 가성소다로 간수하면 표 4와 같은 성분표를 얻는다.

위의 표에 의하면 관수의 가성소다 함량이 놀랍게도 0.1% 가량이고 실제 pH 11.8은 청관제 희석곡선들 보다는 순수한 0.1% NaOH 수용액의 완전해리 pH 12.4에 오히려 더 가깝다. 그러면 이 과량의 가성소다는 어디에서 왔는가? 우리의 추정은 용수속의 탄산염들이(표 2참조) 연화장치에서 중탄산소다와 소다회로 바뀌어 급수되는데다가 청관제의 소다회 함량까지 겹쳐 이들이 보일러 내에서 열 분해하여 탄산가스는 수증기와 함께 제거되고 가성소다분은 관수속에 누적된다는 것이었다. 이를 확인하기 위하여 보일러의 물질수지를 아래와 같이 세워보았다.

증기 발생량에 대한 청관제 사용비와 블로우비를 각각 g와 f라하고 특정 성분의 농도를 c로, 샘플개소를 (K~P, 청관제는 Q) 낮은 글자로 표기하면 그림 2의 조업절차로부터 다음의 물질수지식을 얻는다.

$$c_N(1+f) + c_Qg \approx c_M + c_Pf.$$

진단시까지의 상당한 기간동안 청관액을(g=30ppm) 사용해 온것과 이공식을 이용하여 SO<sub>4</sub>, Cl, PO<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>의 수치로부터 각각 블로우비 f를 구하여 표 5에 보 였다.

표 5. 보일러의 블로우비와 각 성분농도의 변화폭

성분	c <sub>M</sub>	c <sub>N</sub>	c <sub>P</sub>	c <sub>Q</sub>	f	Δc <sub>P</sub>	±Δc <sub>P</sub> / 2c <sub>P</sub>
	ppm				%	ppm	%
SO <sub>4</sub>	1	13	539	0	2.3	110	±10
Cl	2	12	322	0	3.2	101	±16
PO <sub>4</sub>	0.1	0.3	39.0	4.2	3.3	1.8	±3
CO <sub>2</sub>	14.4	18.4	144.0	1.7	3.6	36.8	±13
g=30ppm					평균 f=3.1%	uH/V=9.2의 경우	

운휴중의 보일러를 시동하여 정상상태에 들어가기까지의 관수농도 변화는 그림 4와 같은데 여기에서 변화진폭 Δc<sub>P</sub>는 보일러제원과 블로우주기 H로부터 쉽게 구해지며 청관제 첨가량에는 무관하다. (표 5 참조)

보일러에 공급되는 탄산염중에 청관제쪽과 급수쪽간의 비는

$$c_Qg : c_N(1+f) = \begin{cases} 3 : 97 & (\text{청관액}) \\ 20 : 80 & (\text{청관가루}) \end{cases}$$

로서 청관가루를 같은 양 쓰는 경우에는 무려 20%의 탄산염이 청관제 쪽에서 오게 된다. 여기에다가 관수속의 PO<sub>4</sub> 농도도 127 ppm으로 높아지는 양비까지 따른



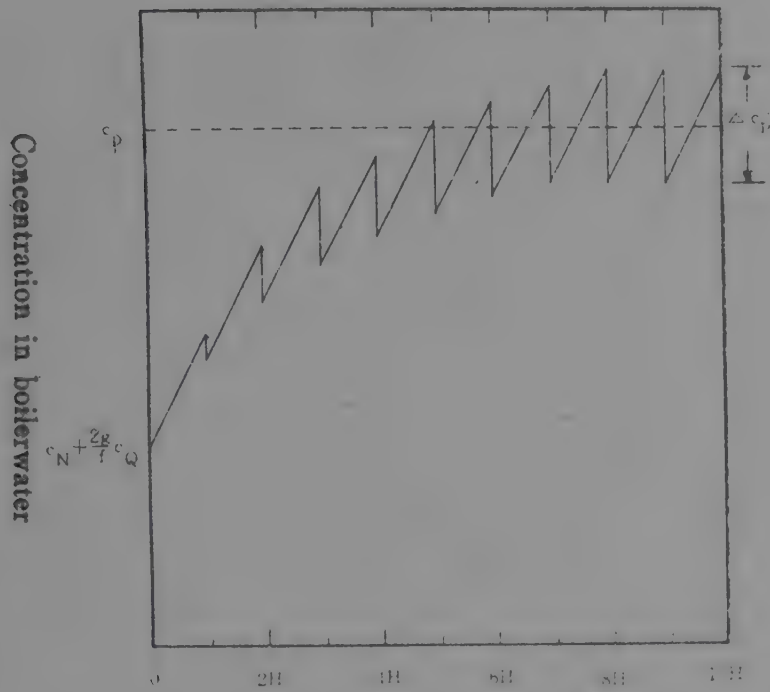


Figure 4. Boiler start-up with cyclic blow-downs.

다. 건조기에서의 부식문제는 응축된 증류수의 순도가 높지 않다는 것으로 쉽게 이해되었다. 표 2에서 보는 바와 같이 이물(M2)은 비전도도가 30micro-mho/cm나 되며 pH가 10에 가까와 알칼리에 약한 알루미늄 합금(Al 97%, Mg 3%)을 쉽게 침식할 수 있었고 더욱이 금속부가 물에 잠겼다가 고온의 새 증기에 건조되어 표면의 알칼리 분이 농축되는 동작이 반복되는 때문에 심한 팽창과 전면부식이 가속적으로 일어났던 것이다.

응축수의 오염 원인은 보일러 쪽에서 밖에 찾을 수 없었는데 다른 공정중에는 알칼리원이 드물기도 하거나 그 성분 농도와 pH로 보아 대략 보일러 관수가 10~50 배 희석된 경우에 해당하는 때문이다. 이는 보일러 관수가 증기에 섞여 나오는(carry-over) 때문이며 보일러에 이를 방지하는 설비가 되어 있지 않거나 기능을 발휘하지 못하는 것임을 나타낸다. 건조설비의 최초 설계자가 건조설비에 대한 보일러 캐리오버의 위험을 강조하였다더라면 많은 손실을 면할수 있었을 것이고 운전중에 응축수의 pH를 적절히 점검 했더라도 일찌기 파악할수 있는 일이었다. 샘플 분석과 기술정보의 수집 단계에서 본 연구실 외부의 허다한 협조를 받았는데 우선 현장 연구실과 생산과, 공무과의 도움이 컸고 본 연구소의 분석실(습식 및 기기), 재료실험실과 도서관, 국립공업 연구소의 도서관, 공업진흥청의

기술정보센터, 한국과학기술정보센터등의 역할이 컸다.

### (3) 대책 수립과 대인관계

보일러 관수의 지나친 가성화를 방지하는 수단으로 가장 손쉬운 것은 우선 소다회나 섞이지 않은 청관제를 사용하는 방안이다. 보일러내에서의 CO<sub>2</sub> 발생속도는 관수중의 CO<sub>2</sub> 농도에 비례한다는 가정하에 같은 청관액을 사용하여 PO<sub>4</sub> 농도를 현재의 39 ppm 선에서 유지하려면 CO<sub>2</sub> 수치가 받는 제약은

$$g \approx 0.0009f, (1+10f)c_M = (1+f)c_N.$$

이보다 원천적 대책은 물론 용수처리에 의해 탄산염을 제거하는 방법이지만 증소보일러에서는 대체로 비경제적이므로 이를 그대로 두고 ( $c_N \approx 18.4$  ppm) 블로우비  $f$ 만 조절하는 경우, 그림 5와 같은 예측을 할수있다. 관수의 가성화 반응속도는 CO<sub>2</sub> 생산량에 비례하므로 블로우비를 높여 가성화를 낮추는 효과를 쉽게 판단할 수 있다.

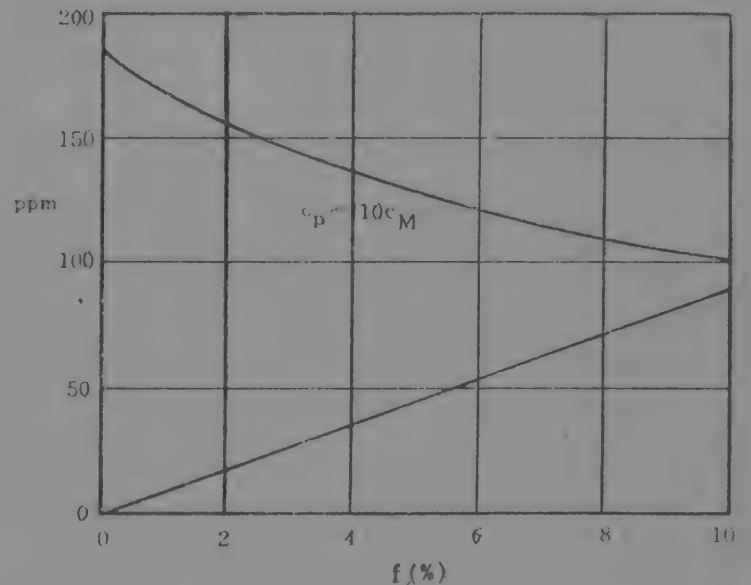


Figure 5. Control of carbonates in boiler water by varying the blow rate.

이러한 계산을 통해 강조되는 것은 청관제의 정확한 성분을 알고 계산된 양을 계획적으로 사용해야 했다는 점이다. 이밖에 보일러 운전개시후 정상상태에 빨리 도달하려면 (그림 4 참조) 처음부터 충분한 양의 청관제를 투입할 것과 보일러 운휴절차의 개선등이 검토되었다. 건조설비의 부식문제는 이미 구조를 대폭변경하여 문제되는 재료를 제거한 후이므로 일단 해결된 터이었으나 일찌기 부식원인을 파악하였더라면 관수의 캐리오버를 보일러 쪽에서 막아 값비싼 구조 변경을 피할수 있었으리라는 점이 강조되었다. 건조 설비 개조시에 알루미늄 합금 대신에 보통 탄소강을 사용하였으므로 이제는 응축수의 알칼리성이 오히려 방식효과

를 내고 있음도 흥미있는 일이다. 그러나 캐리오버는 보일러에 따라 정도차가 있게 마련이고 일정하게 계속 되는 현상이 아니므로 응축수의 계속적 분석을 통한 보일러별 상태 파악이 방식 대책에 포함되었다. 한편 캐리오버되는 관수속의 고형물이 건조기의 부속 발브 등에서 탈생을 일으킬 우려가 있다는 지적이 따랐다. 최종 보고서가 제출된 2주일후에 공장측의 경영진, 기술진과 진단반이 함께 모여 종합적 평가와 질의 응답을 가졌던바 현장 기술진에서는 공정전체로서의 대체재료 문제와 조업절차의 변경제외들에 대해 많은 의문점을 지적하여 토의되었고 보일러와 건조설비의 방식 대책에 대하여 많은 의견일치가 있었다. 부식진단 과정에서 현장 기술진과 공동작업을 하기로 노력을 기울였으나 너무 짧았던 기일에 쫓겨 각종 문제해결의 진도와 방식 대책등의 협의에 충분한 시간을 기울이지 못해 일방적 통고후의 검토가 되어버린 느낌이 있었다. 경영진의 종합적 결론은 이와같은 전반적 진단은 처음이라 문제의 윤곽과 방향이 제시된 것이 첫째가는 소득이 아니겠는가 하는 것이었다.

#### 4. 결 론

우리나라 화학공장의 부식진단에서 크게 문제되는 것

은 생산기술의 해외 의존도로 인한 기초데이터의 미비와 인원, 시간, 경비및 재료선택상의 각종 제약이다. 위에 제시한 일반론과 진단예에서 찾아볼 수 있는 가장 중요한 요소는 역시 “사람”이다. 부식진단 자체가 객관적 진리탐구라기 보다는 편제, 진단반과 현장요원간의 협조, 주어진 요원의 자격과 지원설비등의 범위 내에서 현실적 방식대책이라는 제한된 목표를 추구하는 주관성이 강한 업무라는 것이다. 부식진단의 전문 기술로서의 확립과 국내수준의 빠른 향상을 도모하려면 작은 경험이라도 서로 내어 놓아 검토하고 비판하며 문제점을 토의하는 것이 지금 단계에서 할수 있는 최선의 길이 아닐가 한다.

#### 문 헌

1. H. H. Unlig (ed.), "The Corrosion Handbook," John Wiley & Sons (New York, 1966).
2. "Betz Handbook of Industrial Water Conditioning, 6th Ed.," Betz Labs. (Philadelphia, 1962).
3. M. Henthorne, "Fundamentals of Corrosion (A Refresher Series in 12Parts)," Chemical Engineering, May 1971-April 1972.  
(부식학회지에 번역전재 되었음).



## A Review of Water/Oil Emulsion as Fuel

C. K. Yun

*Korea Institute of Science & Technology, Seoul 132, Korea*

### 요 약

연료유에 현탁된 물방울의 급격한 폭발로 열효율이 향상되고 검댕이와 산화질소의 발생이 감소됨이 알려져 있으나 각종 사용시험 결과의 신빙도, 에말존의 안정성 및 부수설비등의 많은 문제가 따른다. 지난 7-8년간 외국에서는 각종 보일러, 엔진 및 제철소 고로취입 등에 시험 사용된 바 있지만 미지수가 많은 상태에 머물러 있다. 상업화된 에말존 제조설비중에는 콜로이드밀, 호모지나이저, 초음파 반응기등이 경제성이 있으며 국내 개발의 방향은 기술정보의 수집과 기존 설비의 사용시험에 우선권을 둬야 타당하겠다.

### Abstract

Microexplosion of water droplets suspended in fuel oil is known to improve heat transfer and reduce the formation of particulates and  $\text{NO}_x$ . However, there exist many unsolved problems concerning the reliability of test results, the emulsion stability and the auxiliary equipment requirements. On other continents, the water/oil emulsion fuel has been tested for a number of years on various boilers, automobile engines and blast furnaces. Although claims of improved fuel economy abound, the prospect is not quite clear yet. In this review, we observe that only the colloid mills, homogenizers and ultrasonic reactors can economically emulsify the fuel oil, and propose that an effort to develop the technique in this country should give priority to collecting technical information and to well-controlled field tests with existing facilities.

### 1. 배 경

이 글을 쓰게 된 계기는 “물을 연료유에 섞어 때면 그만큼 연료를 절약할 수 있다”는 솔깃한 얘기가 한동안 해외소식에 나오다가 근래에는 우리 나라에도 상륙

하여 에너지 관계자들은 물론이거니와 각급 발명가들의 비상한 주의를 끌고 신문기사 거리로까지 등장한데에 있다. 마침 최근에 이 문제에 대한 개략적 문헌조사를 한 바가 있어 여기에 나타난 기술현황을 소개하고 경제성 검토와 문제점 토의를 통하여 국내 기술개발의 방향을 제안함으로써 에말존 연료에 대한 논란을

배스컴이 아닌 엔지니어와 과학자들의 작업대위로 끌어 올리려는 것이다.

연소용 버너끝에서 분산된 기름방울속에 미세한 물 방울들이 현탁되어 있으면 이들의 급격한 증발에 의한 폭발로 기름이 더 잘게 분산되어 연소효율을 높일 수 있으리라는 착상이 나온 것은 16년전의 일이다. 지금까지 알려진 바에 의하면 이때에 연료유와 공기간의 접촉면적이 증가하여 연소속도가 빨라지고 폭발시의 교반효과로 열전달이 향상되며 따라서 미연소분 점개의 발생과 과잉공기의 소요가 줄어 열효율이 향상된다는 것이다. 한편 물에의 증발열공급으로 인해 순간적 연소온도가 떨어져 산화질소 발생량이 감소되는 것이 알려져 있다. 이 밖에도 이러한 에말존이 기체연료와 대등한 성능이라 천연 가스를 대체할 수 있다는 주장도 있다. 각종 연소기구에서의 사용시험 결과는 연료 절약이 별로 없다는 선에서부터 30% 절약된다는 데에 이르기까지 구구하다.

반면에 에말존 연료에 대하여 회의적인 의견도 많은데 그 중에 가장 중요한 것이 지금까지의 사용시험 결과의 신빙도 문제이다. 예를 들어 난방용 보일러에 시험하였을 때에 난방온도가 보통 때보다 낮게 조정되었다던가 에말존을 사용 았더라도 다른 방법으로 과잉공기를 감축시킬 수 있다던가 하는 것등이다. 특히 엄격히 표준화된 시험과 반복시험 및 관련 전문가들의 검토를 거치기도 전에 성과를 선전하는 성급함에서 오는 문제가 크다. 다음으로는 에말존이 장기간 저장될 때의 안정도가 문제된다. 특히 가정 보일러용 경우에는 천연의 유화제가 거의 함유되어 있지 않아 물과 기름이 재분리되는 경향이 큰데 이를 방지하려 값비싼 유화제를 다량 사용할 수도 없는 일이다. 이 밖에도 부수장치 소요의 문제가 있다. 에말존의 낮은 안정도나 높은 점화온도 때문의 이차 탱크, 추가 배관 및 제장설비등, 또는 차량엔진에서의 점화지연을 극복하지 위한 조정과 설비에 소요되는 경비가 상당해질 수 있다.

## 2. 기술현황

### (1) 액체의 연소기술

연소현상 자체의 이해 부족이 문제되고 있는데 전통적으로 관심의 대상이 되는 요소는 연료의 분산, 연소반응과 과잉 공기의 역할, 열정산 및 효율계산 등이다. 물/연료유 에말존의 사용 효능을 이해하려면 보다 많은 기초적 연소 연구가 필요하다는 것이 통설이다. 때로는 신종 유화기 발명가들이 재래의 연소공학이나 상

식과 거리가 먼주장을 하는 것도 혼란의 원인이 되는데 예를 들면 Cottell 같은 이는 연료유 속의 물방울이 순간적으로 과열 수증기화하므로 “증발열로의 손실이 없다”는 것으로부터 물분자가 “수소와 산소로 분해되어 화학반응을 일으킨다”는 설에 이르기까지 다양한 이론을 펴고 있는 것이다.

### (2) 에말존 제조기술

이 분야의 역사는 화학공업만큼 오래며 수많은 종류의 유화설비가 사용되어 오고 있다. 에말존 제조상의 주요 고려사항은 희망하는 입도와 점도 및 안정도로서 이에 따라 유화기와 조업방법을 선택하게 된다.

#### 가) 화학적 방법(유화제)

계면활성제로 표면장력을 감소시키는 방법이며 충분한 양을 사용하면 가볍게 저어주기만 하여도 유화된다. 증유의 경우에는 천연 유화제를 상당량 함유하고 있으나 증유는 그렇지 못하다. Kirk-Othmer는 백여개의 유화제 상품명을 나열해 보이고 있다.

#### 나) 기계적 방법(교반 및 shearing)

각종 날개나 회전자에 의한 유체의 강제운동을 이용하는 방법이 모두 포함되며 그 예로는

- Impeller mixer (가장흔한방식)
- Turbine mixer (baffle 사용)
- Colloid mill (10—100 $\mu$ 의 좁은 간격을 두고 고속회전)

#### 다) 초음파 방법 (cavitation 효과)

초음파 cavitation 을 일으키는 설제에 따라 다음과 같이 세분된다.

- Homogenizer(고압펌프와 배출구의 공명발브 ; 21 kHz 발브, 50kHz 발브등)
- Inline homogenizer(공명관 설치)
- 수증기 주입식(수증기 방울이 액체속에서 응축되며 일어나는 증기함마 효과 이용)
- 전기 발진식\*(transducer 구조상의 문제로 공업적 이용에 난점. 2kw 이하용량)

\*E. J. Murry의 말을 빌리면, “사오년에 한번씩은 잡지 내는 이들이 ‘초음파쪽은 요즘 뭘하고 있는지?’ 또는 ‘초음파연구는 어떻게 된거야?’ 하고 증얼거리게 된다. 요란하게 방송하던 그 초음파 에너지의 기적은 모두 어디로 갔느냐는 것이다. 이에 대한 대답은 둘중의 하나다 : 첫째로는 현실성, 경제성이 없거나 기술적으로 불가능해서 포기하였던가. 둘째로는 연구실로 되 돌아가 조용한 속에서 진행되고 있던가. 처음부터 연구실을 벗어나지 말 일이지 원.”



과)

(3) 에말존 연소시험

아래의 사용개소중에 보일러와 엔진류에는 주로 연료절약과 점댕이 및 산화질소등 공해를 억제하는 목적에서 시험되고 있다. (상세한 시험내용은 부록을 참조하기 바람).

- 가) 발전 및 공업용 보일러(물/중유)
- 나) 가정용 보일러(물/경유)
- 다) 설비 및 차량용 디젤엔진
- 라) 휘발유 엔진(경우에 따라 연료/공기의 비를 낮출수 있으나 이 경우의 산화질소 발생량은 오히려 증가)
- 마) 제철소 고로(점댕이 발생을 억제하여 고로에의 중유 투입량 증가)
- 바) 기타(전투용 차량, 제트 엔진등에서의 흡열 효과)

3. 경 제 성

아무리 물/연료유 에말존이 연료절감을 가능케 한다 해도 유화 경비가 절감액보다 더 많이 들면 무의미하다. 여기에서 경제성 검토의 기준으로 잡은 것은 45 gph 또는 45 gpb(1 batch/hr 로 본 것)의 처리량인데 이는 대략 2.5t/h 보일러의 방카C 소요에 해당한다. 아래의 유화제 사용량은 경유를 기준으로 한 것이고 중유의 경우에는 이보다 많이 줄어든다.

(1) 유화장치별 원단위 추정

장 치 명	인 력(명)	전 력(hp)	최초투자(U. S. \$)	유화제사용(무게%)
Hand Stirring	1/5	0	100	25
Impeller mixer	1/5	1/2	500	15
Turbine mixer	1/5	1	1,000	10
Colloid mill	0	3	5,000	1.5
Homogenizer	0	2	8,000	0.1
Ultrasonic(전기발전)	0	5/8	6,000	0

(2) 물가 추정

인력 W36,000/(1M×10h/d×24d/m)=W150/MH  
전력 W30/kwh=W22/hpH  
감가상각(10년)과 금리(25%/y)/(300d/y×8h/d)=0.01%/h유화제(국내시가는 1,000-1,500 W/kg 이나 아주 값싼 것을 활용하게 된다 가정하면) W 200/kg  
방카C W 43/l=W163/gal(비중 0.96)

제철용 코크스 W 501kg

(3) 유화원가와 손익 추정

여기에서 기준으로 한 것은 물을 20% 섞어 연료 절감을 15%라는 가정인데 이는 기대치의 상한선으로 보인다. 공해감소의 경제적효과(집진기등)와 제장설비등은 포함되지 않았다.

장 치 명	유 화 원 가 (W/gal)					수 지(W/gal-oil)		
	인력	전력	감가상각과금리	유화제	계	유화원가	연료절감	이 익
Hand stirring	0.7	0	0.1	145.4	146.2	266	25	-241
Impeller mixer	0.7	0.2	0.5	94.8	96.2	148	25	-123
Turbine mixer	0.7	0.5	1.1	66.1	68.4	98	25	-73
Colloid mill	0	1.5	5.4	10.7	17.6	22	25	+3
Homogenizer	0	1.0	8.6	0.7	10.3	13	25	+12
Ultrasonic(전기발전)	0	0.3	6.5	0	6.8	9	25	+16

제철소 고로 투입시에 제철 톤당 방카C 50kg 을 더 사용 가능케 했다면(코크스 1.5kg 절약/방카C 1kg)

homogenizer 를 사용하는 경우에

방카C 가격 W163) × 14gal = W2,464  
유화비 W 13)

코크스 질감 W50×75kg=W3,750  
제철탄당 질감액 W1,286

#### (4) 검 토

위의 결과를 보면(colloid mill, homogenizer, ultrasonic reactor)의 세가지 설비만이 물/연료유 유화에 경제적으로 사용 가능하다. 중유의 경우에는 이들 설비에의 유화제 첨가가 사실상 필요없으므로 이익금이 경유의 (+3, +12, +16) W/gal-oil로부터 (+16, +13, +16) W/gal-oil로 각각 높아진다. 이들 계산은 연료 질감을 15%인 경우에 대한 것인데 만약에 연료질감율이 6% 이하인 경우에는 어느 유화설비를 사용하더라도 손해만 보게 된다.

한편 7.5t/h 이상의 보일러에는 ultrasonic reactor의 용량이 부족하여(>2kW)두대 이상 병렬로 설치해야 하므로 전력원단위와 최초투자 양쪽 모두 다른 두 유화설비보다 불리해진다. 특히 고로취입 규모가 되면 유화원가가 homogenizer 쪽보다 세배 가량이나 높다.

### 4. 국내 기술개발의 방향

물/연료유 에말존의 사용에 의한 연료질감 및 공해감소의 가능성이 있는한 이 기술의 국내 응용을 위한 개발연구의 타당성은 성립한다. 이미 국내의 화학공장과 연구소들이 보유하고 있는 colloid mill, homogenizer류도 상당수에 달하므로 이의 활용이 새로운 유화기의 개발이나 구입에 앞서야겠다. 국내에서 주로 에말존 연소시험의 대상이 되는 것은 공업용 보일러들인데 국산 보일러의 열효율 자체가 매우 낮고 표준화 작업도 미비한 실정이므로 이 방면의 기초작업이 요구된다. 재료절약을 위해 전열면적을 많이 희생시켜 제작한 보일러나 또는 높은 효율(90% 이상)의 근대식 발전소 보일러의 경우 모두 연소효율 개선이 미치는 효과가 클 수 없는 것이다. 에말존 연소시험은 치밀한 계획하에 사후 평가가 가능하도록 실시해야만 외국에서와 같은 왈가왈부를 면할 수 있겠다. 이러한 점들을 고려하여 다음과 같은 방향을 설정해 보았다.

#### (1) 기술정보와 기재의 수집

가) 국내보유 유화설비 및 해외상품현황의 파악과 구매

나) 물/연료유 에말존에 대한 연구실적과 사용시험 결과의 수집과 평가

#### (2) 사용 시험

가) 기존 유화설비를 사용한 시험(2.5t 보일러 ; 10t

보일러 ; 발전소 ; 차량 ; 제철소등)

나) 신규설비의 사용시험

다) 시험결과와 각종 문제점의 평가, 실용화 계획

#### (3) 기초 연구의 지원

가) 연소 현상

나) 유화 현상

다) 에말존의 연소효과

### 부록 1 : 유화설비 공급원

#### (1) 유화제 공급원(미국)

Atlas Chemical Industries

Emulsol Corp.

General Aniline & Film Corp.

Glyco Products Co., Inc.

Goldsmidt Chemical Corp.

Kessler, division Armour Chemicals

W. C. Hardesty Co., Inc.

#### (2) Homogenizer (pulse-type) 공급원

Gaulin Corp. (Everett, Mass.)

Cherry-Burrell Co. (Cedar Rapids, Iowa)

Crepaco (Chicago, Ill.)

Rannie (Albertslund, Denmark)

Soavi (Parma, Italy)

Sonic Corp. (Wilton, Conn.)

Stork (Amsterdam, Netherlands)

Alfa-Laval (Lund, Sweden)

#### (3) Colloid Mill 공급원

Eppenbach, Manton-Gaulin, Premier, Sonolator, Chemicolloid Lab., 등

#### (4) 각종 Mixer 공급원

Eastern, Eppenbach, Nortal등

#### (5) Ultrasonic reactor 공급원

Tymphonic Corp. (Plainview, N. Y.)

Crest Ultrasonic Corp. (Trenton, N. J.)

Elf Union (Paris, France)

Compaigne Francaise de Raffinage (Paris, France)



## 부록 2 : 해외의 물/연료유 사용시험

### (1) Gaulin homogenizer

가) A. Gaulin의 발명(1899년). Plunger-type homogenizer, 21kHz 발브. Gaulin Corp. (Everett, Mass.; Vice President-Research L. H. Rees)에서 판매.

나) 10% 물/방카C 에말존을 유화와 동시에 40t/h의 현대식 보일러에 사용. 보일러 효율 1.6% 증가, 점도가 50% 감소. NO<sub>x</sub>는 약간 감소. 과잉공기와 보일러 내벽에 점도가 얇는 것이 줄었음.

다) 유화제를 사용 않고도 수주간 에말존 저장 가능.

### (2) Cottell 초음파 장치

가) Eric C. Cottell(U. S. P. 3, 715, 104 & 3, 749, 318)의 발명. 20kHz로 진동하는 ultrasonic tip이든 reaction chamber. 물방울 직경 1—5 $\mu$ . 재래식 버너 사용

나) Tymponic Corp. (Cottell이 설립)가 주로 판매. 70—80기의 실적. Heaters, Stationary diesel engines, asphalt plants, domestic furnaces(proto-type)

다) Crest Ultrasonic Corp. (President H. F. Osterman)도 판매. 15—70 gph 범위. 예를 들어 40—50 gph 짜리의 가격이 \$ 6,000가량이나 연료절감으로 18개월 내에 보상된다는 주장

라) Adelphi University(Garden City, N. Y.)에서 사용 시험. 5 t/h 수관식 보일러에 5주간 사용. 25% 물/No. 4 연료유 Tymponic Corp.와의 계약은 연료 절감 15%였으나 실제로 30% 성취(일년전과 degree-day 기준의 비교). Cottell 장치를 8개 더 주문. (관계자 : Engineering consultant F. J. Cashin, Physics Professor J. Dooher). ASTM에 의한 열정산과 열효율 측정을 위한 계기 설치 예정. 문제점은 다음과 같음.

- 시험기간동안 실내온도를 낮추어 조정했던 것.
- 과잉공기의 감축(50%→20%)은 에말존 없이도 가능한 것.
- Degree-day 기준의 비교가 합리적인가 하는 것.

마) Environmental Protection Agency (EPA)의 Combustion Research Group(Research Triangle Park, N. C.)도 Cottell 장치를 물/No. 6 중유로 시험중. 물/No. 2 경유에 대해서도 시험 예정. (연구책임자 : R. E. Hall)

바) 저장중 경유와 물의 재분리를 회피하기 위해 유

화와 연료분산을 동시에 할 수 있는 기구를 개발중(Cottell).

사) 18—20% 물/휘발유를 사용하여 차량엔진에서 발생하는 NO<sub>x</sub>를 줄이고 연료절감율 10%라는 주장. 물탱크 설치필요. 별로 환영받지 못하고 있음.

### (3) Elf 초음파 장치

나) Elf Union의 개발 공급(France 내). 지난 2—3년간의 실적은 난방용(1,000기 이상), 공업로용(100기) 및 발전소(Electricite de France, 50MW 용 보일러에 사용중. 또하나 설치중). 폐액소각용으로도(Cinlaus).

나) 물/No. 6 중유로 기체연료와 대등한 성능 발휘, 따라서 천연가스를 대체할 수 있다는 주장. 과잉공기 감소와 열전달 향상의 효과는 물의 증발열과 맞먹어 연료절감은 별로 없다함.

### (4) Total 유화기

가) Compaigne Francaise de Raffinage(CFR, 대변인 : P. Baudoin)에서 개발한 Total Emulsifier (U. S. P. 3, 809, 372). 재래식 버너사용. 외부전원이나 유화제를 사용않는 inline homogenizer(12—15kHz 강철 공명판).

나) 소요 압력차 20—70 psi. 크기가 작음(50—300 gph 용의 직경 6'', 두께 3'').

다) No. 4 및 No. 6 중유에 20% 물을 유화시키면 점도가 발생량은 60—95% 감소. NO<sub>x</sub>는 15% 감소. 연료절약은 "a few %"

라) EPA(Research Triangle; R. E. Hall)에서 시험결과 CFR의 주장을 확인. 특히 No. 2 경유의 경우에는 10—35%의 물을 섞어 NO<sub>x</sub> 발생을 10—40% 감소시켰음. 문제점은

- 아주 미세한 점도가 발생하여 인체에 유해(총량은 줄어도 입자의 수는 증가함)
- 경유 에말존의 안정도가 낮아 저장 곤란. 가정용보일러에 시설경비가 추가됨.

마) Energy Systems Dept., Grumman Corp. (Bethpage, N. Y.)에서 1 gph의 가정용 보일러로 시험중

### (5) Agosta 유화기

가) V. D. Agosta(Polytechnic Institute of New York, Brooklyn, N. Y.)의 발명. U. S. 특허수속중. 일종의 inline homogenizer로서 1 $\mu$ 짜리 물방울을 현탁시킴. 압력과 온도에 무관하고 아주작은 크기라는 주장. (100gph 짜리는 연필만한 직경에

1" 길이. 600gph 짜리는 그 두배 정도).

나) Prof. Agosta 가 N. Y. State Assembly Scientific Staff 에 보고한바에 의하면 25%의 물을 No. 2 경유에 섞어 연료절감 20%(degree-day 기준). 가정용은 물론, 디젤엔진, 개솔린 엔진, 각종 보일러, 연소기등에 사용 가능하다는 주장.

다) Energy Systems Dept., Grumman Corp. 에서 1 gph 가정용 보일러로 시험중.

#### (6) Diesel 엔진에의 사용시험

가) CAV Ltd. (London, England)에서 연료절감과 공해감소 결과를 얻었으나 설치비와 운전상의 복잡성이 너무커서 포기.

나) Cummins Engine Co. (Columbus, Ind.)에서 1970년에 Society of Automotive Engineers 에 보고한바에 의하면 점화지연 문제가 너무커서 실용성이 없다는 결론.

#### (7) Gasoline 엔진에의 응용(가솔린/알콜/물)

가) Vereb Associates Inc. (Fullerton, Calif.; President F. T. Andrews)에서 개발한 gasoline/isopropyl alcohol/water(32%까지)는 연료절약 10%, NO<sub>x</sub> 감소 90%, 특히 lead antiknocks 가 불필요해진다는 주장.

나) Vereb 과 University of Oklahoma(Prof. W. J. Ewbank) 공동으로 우편물 트럭들에 주행 시험중.

다) EPA 연구진(Ann Arbor, Mich.) 및 California Air Resources Board(El Monte, Calif.)의 결론은 Vereb 에말존이 공해방지에 도움은 되나 근래의 배기 조절된 차량들(lean fuel/air ratio)에서는 시동 및 운전상의 말썽이 많으리라는 것.

라) GMC Fuels & Lubricants Dept. (Head; J. Colucci)의 시험결과 연료 절약도 되지않고 카부레타등의 특수조정이 따르지 않는한 겨울 운전애가 커 쓸모 없다는 결론.

마) Ford Motor Co. 의 견해는 이미 배기 재순환 장치로 효과를 보고 있으므로 차량에 물탱크까지 설치해가며 Vereb 에말존을 사용할 필요가 없다함.

바) Chrysler Co. Vehicle-emission Planning(Director: C. Heinen)에서는 Vereb 에말존의 NO<sub>x</sub> 감소 효과를 확인하고 주행시험 결과를 기다리는 중이나 엔진의 급격한 부식을 우려.

사) 이와 흡사한 것으로 Goodyear Tire & Rubber Co. (Akron, Ohio)의 U. S. P. 3,822,119. 예를 들어 75% gasoline/25% tert-butyl alcohol/3%

water. 안정도가 높아 주유소 활용 가능성.

아) United Internal Research Inc. 에서 개발한 10% 물/휘발유(유화제 : Hydrelate)도 주행시험중인데 leaded gasoline 과 비슷한 가격으로 대등한(옥탄가 91) 성능을 나타내며 NO<sub>x</sub> 발생량은 65% 감소된다 함.

#### (8) 제철소 고로 취입시험(Esso/ATH 특허)

가) Esso AG Research Labs. (Harburg)와 August Thyssen Hütte(Germany)의 공동연구. 중유 대신에 점등이 발생이 적은 3—13% 물/중유 에말존을 고로에 취입함으로써 중유 취입량을 60—90kg/t 에서 140kg/t 으로 높여 코크스 절약.

나) 물방울 크기 2μ, 분산된 연료방울의 크기는 25—40μ. 처음에는 Colloid mill 로 유화. 이의 결점은 중간 탱크, metering pumps, 유화제 첨가등의 필요와 유화중의 온도 상승 20—30°C. (1970. 6)

다) Gaulin homogenizer 로 대처하여 결점 극복. 압력으로 물방울 크기 조절, 회전수로 유량 조절, 온도 상승 5°C, 공급압 140kg/cm<sup>2</sup>, 높은 안정성. 시설비의 예로는 10t/h 의 Gaulin homogenizer MC 18이 \$ 28,700, 부수 설비와 예비부속 \$ 4,900. (1970. 10)

라) Dominion Foundries & Steel, Ltd. (Hamilton, Canada)에서도 Dofasco 고로에 사용시험결과 채택되어 본격적 설비중. 에말존 사용으로 중유 취입량 30% 증가. 선철생산량의 1% 감소는 산소부하로 극복.

마) 용선중의 유황분 증가문제. 슬랙 B/A를 높이는 대신에 출선후 탈황(0.045% S).

#### 부록 3 : 진행중인 에말존 기초연구

가) Princeton University (Princeton, N. J.)의 I. Glassman, F. L. Dryer, D. W. Naegeli 등에 NSF 연구비 \$ 120,000. 기초연구(농도, 입도, 압력등의 효과). 2년후 디젤엔진에의 응용연구 계획.

나) Adelphi University 의 Prof. J. Dooher 는 연료속 물방울의 microexplosion 사진촬영 계획. 또한 Princeton 에서의 "Emulsified Fuels for a Combustion Workshop"도 주관하였음. (후원자 : American Physical Society, NSF, Federal Energy Administration, Electric Power Research Institute).

다) Battelle Memorial Institute(Columbus, Ohio)에서 1968—70년간에 NAPCA(EPA 전신)과의 계약연구



물/No. 2 경유 및 물/중유 에멀존의 제조법과 특성을 주로 연구. 일부 연소시험.

## 감 사

에멀존 연료에 대한 문헌조사를 제의하고 많은 토의를 같이 해주신 박원희박사(화학공정연구실장), 박원훈박사 두 분께 감사를 드립니다.

## 문 헌

- 1) W. C. Griffin, "Emulsions," in Kirk-Othmer Encyclopoedia of Chemical Technology, 2nd ed., Vol. 8, 117—154.
- 2) "Oil and water do burn—and save fuel," Fueloil & Oil Heat, 45—46 (February, 1974).
- 3) "Water oil mix cuts fuel use," National Engineer, 10—11 (February, 1974).
- 4) N. Iammartino, "Can water help fuel burn?" Chemical Engineering, 84—88 (November 11, 1974).
- 5) L. H. Rees, "Evaluating homogenizers for chemical industries," Chemical Engineering, 86—92 (May 13, 1974).
- 6) H. M. Ashton, "Water-in-oil emulsions increase hydrocarbon injection rate in blast furnaces," Iron and Steel International, 226—230 (June, 1973).
- 7) E. J. Murry, "An ultrasound future or a sound sleep," Chem Tech, February, April, June (1975).
- 8) L. H. Rees, private communication (July 2, 1975).
- 9) J. D. Ashton and J. E. R. Holditch, "Homogenized oil injection at Dofasco," 34th Ironmaking Conference, Toronto (April, 1975).

Department of Mathematics, University of Strathclyde, Glasgow (Scotland)

# A graphical method in the viscometry of non-Newtonian fluids

C. K. Yun

With 5 figures and 1 table

(Received June 1, 1973)

Many of recent experimental works in rheology concern viscometric flows of a class of non-Newtonian fluids, in which three viscometric functions (1) are supposed to govern the material behaviour. We propose here a method of graphical analysis of these experiments. It seems useful in testing special theories and characterizing the materials.

In a simple shearing motion with the velocity in the  $y$ -direction and its gradient in the  $x$ -direction, the viscometric functions, denoted as  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  and  $\tau_3$ , determine the stress components

$$\begin{aligned}\sigma_{xx} - \sigma_{zz} &= \tau_1(K), \\ \sigma_{yy} - \sigma_{zz} &= \tau_2(K), \\ \sigma_{xy} &= \sigma_{yx} = \tau_3(K),\end{aligned}\quad [1]$$

where  $K$  is the constant rate of shear. Coleman, Markovitz and Noll (2) present a detailed discussion of experimental determination of these functions in a number of viscometric flows. Included in this class of materials are incompressible *simple* fluids of Noll (3). The simple fluids encompass most of what we casually call *fluids*. Also included are some non-simple fluids (4)–(7) discussed by Bartés (8). Exceptions among real materials are some liquid crystals (9), (10) and some dispersions (11), which exhibit a size effect.

We note that the relations [1] constitute a parametric equation of a curve in the  $\tau_1 - \tau_2 - \tau_3$  space, which we call a *stress curve*. Different materials may share one stress curve because the parametrization of a curve need not be unique. Some stress curves may have common geometric properties, which reflect certain intrinsic relations among the stress components. A theory of idealized materials often implies such relations (12), (13) so that a graphical construction of the stress curve provides a test of applicability of the theory to a real material. By combining this consideration with the tradi-

tional schemes of classification based on the functional form of  $\tau_3$  (e.g. pseudoplastic, dilatant etc. (14)), one can obtain a complete characterization of the fluids.

Alternatively one may introduce three viscosity functions

$$\eta_n(K) \equiv \tau_n(K)/K, \quad n = 1, 2 \text{ and } 3, \quad [2]$$

and consider a *viscosity curve* in the  $\eta_1 - \eta_2 - \eta_3$  space or a *mixed curve* in the  $\tau_1 - \tau_2 - \eta_3$  space, etc. When the viscosity curve is analytic, it is always possible to introduce a parametrization

$$\eta_n(K) = \sum_{m=0}^M \lambda_n^m \{\phi(K)\}^m, \quad n = 1, 2 \text{ and } 3, \quad [3]$$

where  $\lambda_n^m$  are material constants and where the function  $\phi(K)$  is so chosen as to minimize the integer  $M$ . In this case, let us say that it is a curve of grade  $M$ . Similar classification applies to the stress curve and the mixed curves.

The viscosity curve of *grade 0* degenerates into a point

$$\eta_1 = \lambda_1^0, \quad \eta_2 = \lambda_2^0, \quad \eta_3 = \lambda_3^0. \quad [4]$$

For example, the viscosity curve of a *Newtonian* fluid is a point on the  $\eta_3$ -axis. Leslie (6) shows that *Ericksen's* (4) theory of anisotropic fluids contains a special case

$$\tau_1 = AK, \quad \tau_2 = BK, \quad \tau_3 = CK,$$

where  $A$ ,  $B$  and  $C$  are constants. This provides another example of a viscosity curve of grade 0 (or a stress curve of grade 1).

The viscosity curve of *grade 1* is a straight line

$$\begin{aligned}\lambda_2^1 \lambda_3^1 (\eta_1 - \lambda_1^0) &= \lambda_3^1 \lambda_1^1 (\eta_2 - \lambda_2^0) \\ &= \lambda_1^1 \lambda_2^1 (\eta_3 - \lambda_3^0).\end{aligned}\quad [5]$$

If it intersects  $\eta_3$ -axis, the ratio  $\tau_1 : \tau_2$  is constant for all  $K$ . In a recent work (7) on some structured fluids, we derive



Table 1. Materials and experimental conditions

Materials	Mol. wt.	Temp. (°C)	Conc. (%)	Shear rate (sec <sup>-1</sup> )	Type of viscometer
PS1	75,000	200	—	0.95–24	torsional parallel-plates
PS2	140,000	200	—	0.09–5	torsional parallel-plates
PEB	72,000	200	—	0.02–12	torsional parallel-plates
PEC	136,000	200	—	0.002–2	torsional parallel-plates
PED	174,000	200	—	0.01–4	torsional parallel-plates
PSD1	?	25	19.8	10–110	torsional parallel-plates
PSD2	?	25	24.5	5–50	torsional parallel-plates
PSD3	?	25	30.8	3–30	torsional parallel-plates
PIBC	?	?	5.4	1.8–180	cone-and-plate and Couette
PIBT	100,000	?	10.0	2–230	cone-and-plate
SCMC	?	?	3.0	16–182	cone-and-plate

$\eta_1 = D\psi(K), \eta_2 = E\psi(K), \eta_3 = F + G\psi(K),$

where  $D, E, F$  and  $G$  are constants and where  $\psi$  represents a structural parameter, which is determined by the rate of shear in a simple shearing motion. The grade of this viscosity curve is not greater than 1 regardless of the functional form of  $\psi(K)$ , which is chosen as  $\phi(K)$ . Another example of grade 1 is the viscosity curve of non-Newtonian fluids, in which the normal stress effects are absent. In this case, the curve coincides with the  $\eta_3$ -axis.

The viscosity curve of grade 2 belongs to a plane

$(\lambda_2^1 \lambda_3^2 - \lambda_2^2 \lambda_3^1)(\eta_1 - \lambda_1^0) + (\lambda_3^1 \lambda_1^2 - \lambda_3^2 \lambda_1^1)(\eta_2 - \lambda_2^0) + (\lambda_1^1 \lambda_2^2 - \lambda_1^2 \lambda_2^1)(\eta_3 - \lambda_3^0) = 0.$  [6]

According to the need, one may consider viscosity curves of higher grades.

There is no *a priori* reason to prefer a viscosity curve to the corresponding stress curve or mixed curves in characterizing a fluid. For example, *Hand's* (5) predictions on his anisotropic fluids can be reduced to

$\tau_1 = H\zeta(K), \tau_2 = I\zeta(K), \eta_3 = J + L\zeta(K),$  [7]

where  $\zeta(K) = K^2/(P + QK^2)$  and where  $H, I, J, L, P$  and  $Q$  are constants. We note that this represents a mixed curve of grade 1 (i.e. a straight line) in the  $\tau_1 - \tau_2 - \eta_3$  space, which is much easier to test than individual curve fittings.

In an experimental study of normal stress effects, one usually measures the normal forces acting on his apparatus (2) and convert them to the values of  $\tau_1 - \tau_2, \tau_1 + \tau_2$  or  $\tau_2 - 2\tau_1$ . Separate values of  $\tau_1$  and  $\tau_2$  are determined only rarely (15), (16). To construct the viscosity curves of real materials at least partially, we have examined the following experiments on five polymer melts

and six polymer solutions: *Starita* (17) on atactic polystyrenes (PS1 and PS2) and linear polyethylenes (PEB, PEC and PED). *Kotaka, Kurata and Tamura* (16) on polystyrenes in decalin (PSD1, PSD2 and PSD3). *Markovitz and Brown* (15) on polyisobutylene in cetane (PIBC). And, finally, *Highgate and Whorlow* (18) on polyisobutylene in tetrahydronaphthalene (PIBT) and sodium-carboxy-methyl-cellulose in water (SCMC). Table 1 describes the materials and experimental conditions.

The experimental data have been taken from available figures, converted to viscosity values and then mapped onto viscosity space as shown in figs. 1–5. In these figures, each circle represents

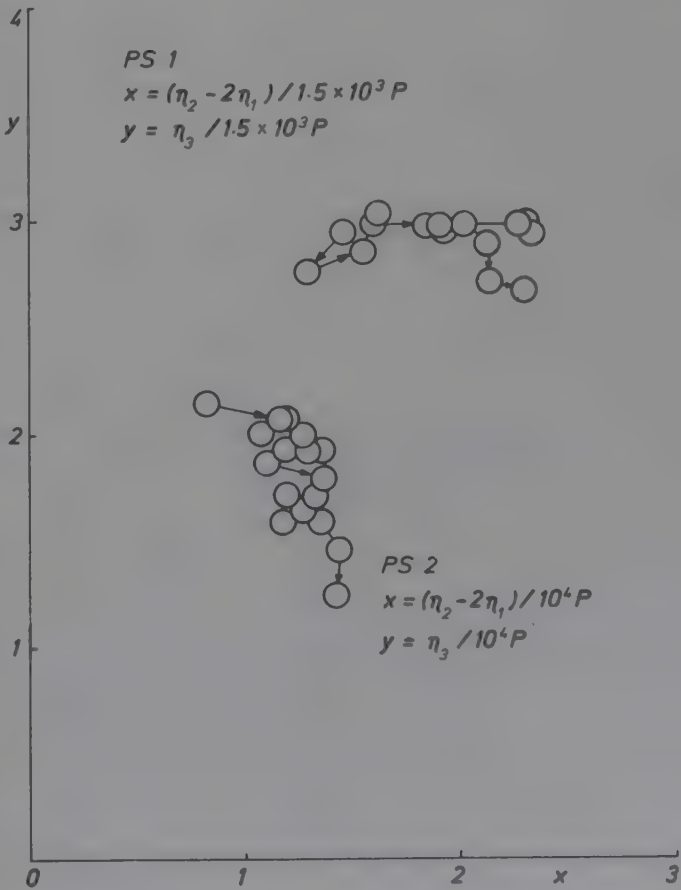


Fig. 1 (see text)

a fixed rate of shear. The arrows point the increasing direction of the shear rate and the heavy lines are included as guides. When necessary, two nearest experimental points have been interpolated. Reading errors are considerable particularly because most of the original figures are on logarithmic scales.

The experimental points of PS1 or PS2 (fig. 1) tend to aggregate around a point

$$\eta_2 - 2\eta_1 = R, \eta_3 = S,$$

where  $R$  and  $S$  are constants of each material. Hence their viscosity curves appear to be

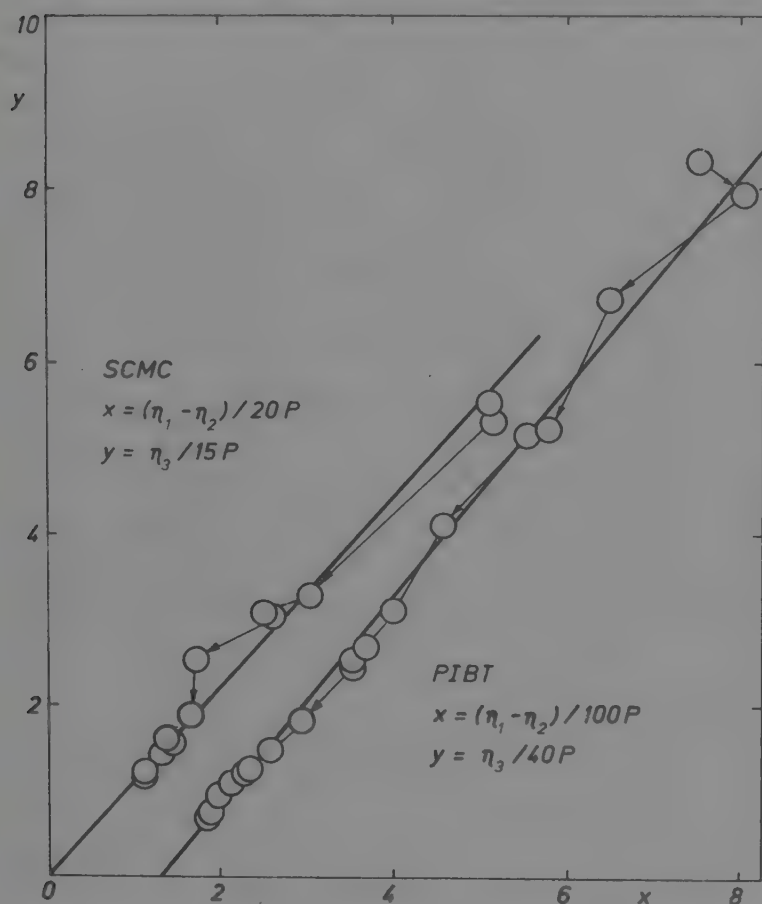


Fig. 2 (see text)

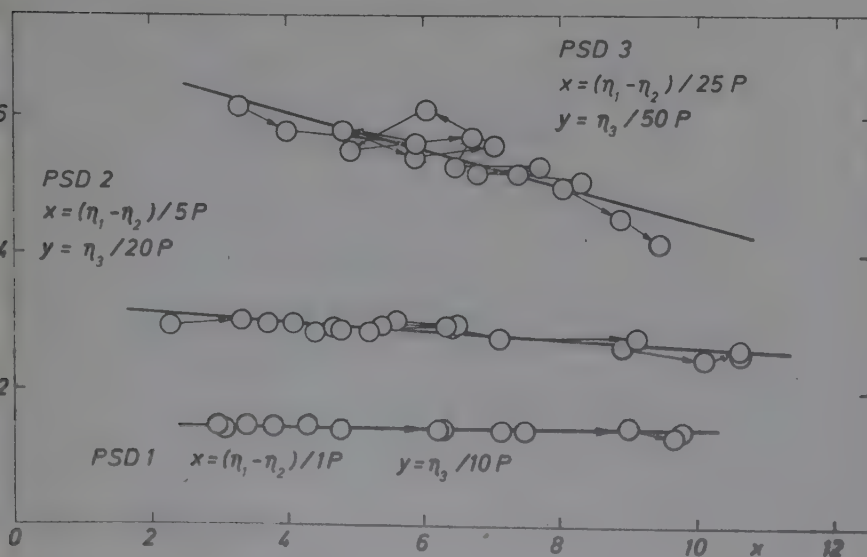


Fig. 3 (see text)

straight lines at most. The simplest possibility is that their grade is 0.

In each case of SCMC, PIBT (fig. 2), PSD1, PSD2 and PSD3 (fig. 3), the tendency is to form a straight line

$$\eta_3 = T + U(\eta_1 - \eta_2),$$

where  $T$  and  $U$  are constants of each material. Hence their viscosity curves are at most plane curves and the simplest possibility is that their grade is 1. Hand (5) compares his predictions [7] with the experimental data on PSD1, PSD2 and PSD3, quoted here, by various curve fittings. As noted in the above, the mixed curve in the  $\tau_1 - \tau_2 - \eta_3$  space should be a straight line according to his formulas. In case of PSD3,  $(\tau_1 - \tau_2)$  vs.  $\eta_3$  plot gives slightly better straight line than in fig. 3. The other two are not affected significantly.

In case of PIBC (fig. 4), one can construct a complete viscosity curve. It appears to consist of two line segments in a plane

$$\eta_2 = V + W\eta_1,$$

where  $V$  and  $W$  are material constants. The simplest possibility is that its grade is 2.

Fig. 5 shows that the grades of the viscosity curves of PEB and PEC are not smaller than 2.

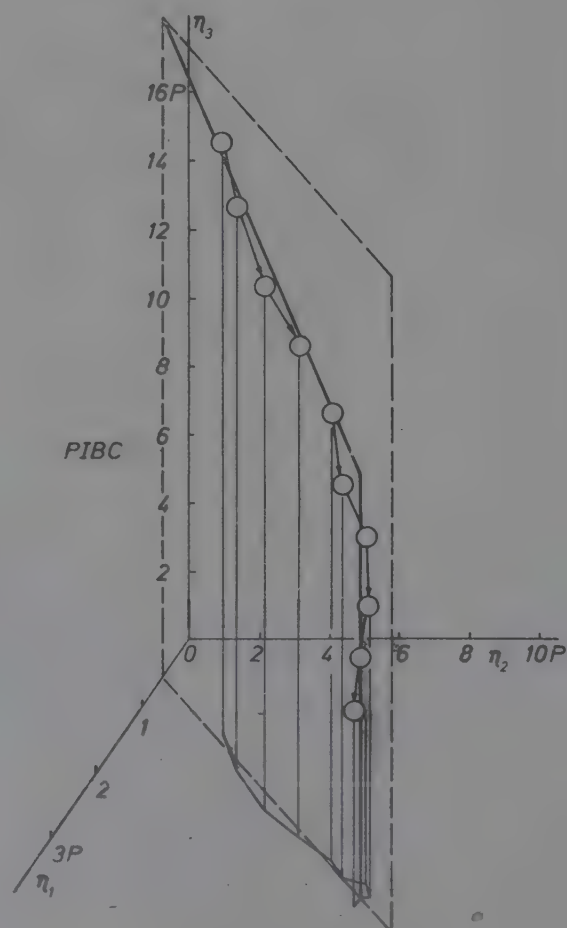


Fig. 4 (see text)



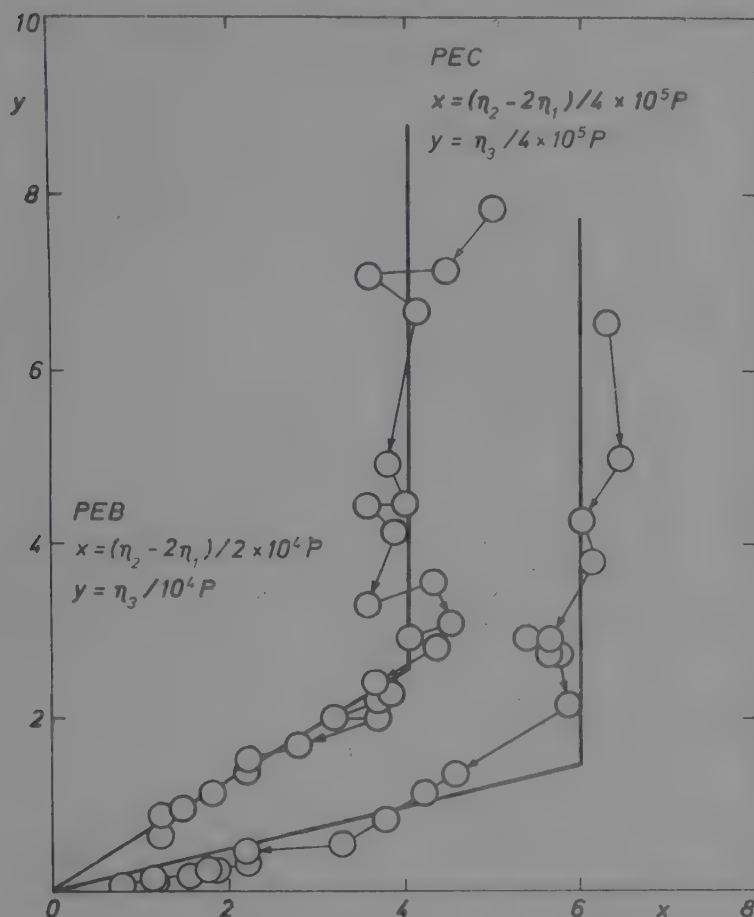


Fig. 5 (see text)

PEB (not shown) behaves similarly. The path of PEB looks similar to that of PIBC (fig. 4) in that it consists of two line segments at an angle. If it were the case, its viscosity curve would belong to two half-planes joined together.

The viscosity curves of the majority (7 out of 11) of these randomly selected materials exhibit the behaviours of the two lowest grades, although most of their viscometric functions are complicated. This fact suggests that the relations among the stress components are far simpler than their individual behaviours and thus their graphical constructions can be very useful.

I wish to thank Dr. F. M. Leslie for helpful discussions and the British Science Research Council for financial support.

#### Summary

For a non-Newtonian fluid with three viscometric functions, we propose to construct a three-dimensional

viscosity curve to characterize the material and test the applicability of special theories.

#### Zusammenfassung

Für eine nicht-newtonsche Flüssigkeit mit drei viskosimetrischen Funktionen schlagen wir die Bildung einer dreidimensionalen Viskositätskurve vor. Diese kennzeichnet den betreffenden Stoff und liefert einen Test für die Anwendbarkeit spezieller Stoffgleichungen.

#### References

- 1) Markovitz, H., Trans. Soc. Rheol. **1**, 37 (1957).
- 2) Coleman, B. D., H. Markovitz, and W. Noll, Viscometric Flows of Non-Newtonian Fluids (Berlin-Heidelberg-New York, 1966).
- 3) Noll, W., Arch. Rat. Mech. Anal. **2**, 197 (1958).
- 4) Ericksen, J. L., Arch. Rat. Mech. Anal. **4**, 231 (1960).
- 5) Hand, G. L., J. Fluid Mech. **13**, 33 (1962).
- 6) Leslie, F. M., Quart. J. Mech. Appl. Math. **19**, 357 (1966).
- 7) Yun, C. K., (to be published).
- 8) Bartés, D., Ph. D. Thesis, Stanford University (1973).
- 9) Ericksen, J. L., Trans. Soc. Rheol. **13**, 9 (1969).
- 10) Fisher, J. and A. G. Fredrickson, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **8**, 267 (1969).
- 11) Scott Blair, G. W., An Introduction to Industrial Rheology (Philadelphia, 1938).
- 12) Rivlin, R. S., p. 208 in Proc. 2nd Rubber Tech. Conf. (Cambridge, 1948).
- 13) Ericksen, J. L., pp. 79-81 in Viscoelasticity (New York, 1960).
- 14) Fredrickson, A. G., Principles and Applications of Rheology (Englewood Cliffs, 1964).
- 15) Markovitz, H. and D. R. Brown, as quoted on p. 78 of (2) and p. 467 of (19).
- 16) Kotaka, T., M. Kurata, and M. Tamura, J. Appl. Phys. **30**, 1705 (1959). Data taken indirectly from (5).
- 17) Starita, J. M., Trans. Soc. Rheol. **16**, 339 (1972).
- 18) Highgate, D. J. and R. W. Whorlow, p. 251 in Polymer Systems, Proc. 1966 Conf. Brit. Soc. Rheol. (London, 1968).
- 19) Truesdell, C. and W. Noll, The Non-Linear Field Theories of Mechanics. Handbuch der Physik III/3 (Berlin-Heidelberg-New York, 1965).

Author's address:

Dr. C. K. Yun  
Chemical Process Engineering Laboratory  
Korea Institute of Science & Technology  
Eastgate P. O. Box 131  
Seoul (Korea)

# 調節 放出法の 技術, 理論 및 應用

高 英 燦      文 相 翕

韓國科學技術研究所 生物高分子研究室

## Controlled Release —Technique, Theory, and Application—

Young Chan Ko and Sang Heup Moon

*Biopolymer Research Laboratory, Korea Institute of Science and Technology  
Seoul 132, Korea*

### Abstract

The primary intention of this paper is to present a broad introduction of controlled-release technology. Discussions are centered on techniques of formulation and release mechanisms of active ingredients. Aspects of practical application of this technology, together with some actual examples, are also provided.

### 1. Introduction

During the last few decades, a significant success has been achieved in the synthesis of biologically-active chemicals such as pharmaceuticals, biocides and fertilizers. However, it does not seem that man has been utilizing these valuable and costly materials in efficient ways.

Urea, when dispersed on paddy fields, dissolves in water almost completely within a day. Only thirty per cent of the fertilizer is absorbed by the rice plant, and the rest, seventy per cent of it, flows wastefully into the river. Such examples are plenty. Most pharmaceuticals or biocides are employed in a little excess amount to maintain a longer biological effectiveness in the organ or environment. As a

result, the use of the chemicals becomes costly, and sometimes undesirable side-effects or hazards occur.

Controlled release is a technology aimed at the improvement of such inefficiency and at the reduction of possible hazards in the delivery of active agents. By use of the controlled-release technology, the release of the active agent at the target place (organ or organism) can be made timely and appropriate in concentration.

In older days, the term "slow release" or "sustained release" has been used instead of the present "controlled release" or "programmed release" to denote the slowly-releasing nature of active agents from a formulation. Recent techniques, however, extended such limitations. Controlled release possesses broader meaning. A specially-designed rivet<sup>1)</sup> may be illustrated as an example. The rivet is coated with microcapsules



containing anti-corrosion primer. As the rivet is inserted into a hole for binding metal plates, the capsules rupture and the primer is released to seal the opening between the rivet and the hole. Products of the same concept are the bolts precoated with adhesive-containing capsules. Upon installation, the adhesive is released, ensuring a tight, rattle-free bond. In this manner, the formulation of controlled release is not simply restricted to the slow release of active agents, but it allows the release under specified situations whether the release rate is slow or not.

The primary purpose of this paper is to review the basic techniques and applications of controlled release. In addition, the fundamental theories on the release mechanism and rates of the active agents from various types of formulation are discussed. An effort is made to use only the references that are locally available.

## 2. Techniques of Formulation

In one way or the other, the intrinsic properties of polymer materials are widely utilized in the application of controlled-release technique. However, the utilization of materials other than polymer should never be underestimated.

Cowsar<sup>2)</sup> lists typical methods of the controlled-release formulations (or delivery systems) as follows: (a) capsules of polymeric material filled with a solid or liquid agent or, with a suspension or solution of agent in a fluid, in which the release of agent is controlled by Fickian diffusion through the capsule wall; (b) a heterogenous dispersion of particles of agent in a solid polymeric matrix, which can be either biodegradable or non-biodegradable, and which controls the release of agent by diffusion through the matrix, by erosion of the matrix, or by a combination of both diffusion and erosion; (c) a laminate of agent and polymeric material made by coating a film of biodegradable or non-biodegradable material with solid agent, and then forming the film into a sealed "sandwich" or "jelly roll", which controls the release of agent by diffusion, by erosion, or by both; (d) a heterogeneous dispersion or solution of agent in a water-swallowable hydrogel matrix, which controls the release of agent by a slow surface-to-center swelling

of the matrix by water and subsequent diffusion of the agent from the water-swollen part of the matrix; (e) liquid-liquid encapsulation of the agent in a viscous solution of polymer, which controls release of agent by slow diffusion through or dilution of the media; (f) chemical bonding of the agent to a polymeric backbone, as by pendant amide or ester linkages, which controls the release of agent by hydrolysis; and (g) formation of macromolecular structures of the agent via ionic or covalent linkages, which controls the release of agent by hydrolysis, thermodynamic dissociation or microbial degradation of this linkages.

In addition to the aforementioned methods, several elaborate devices have been proposed. Merrill<sup>3)</sup> suggested an externally controllable implant. The use of "chemodes" or "dialytrodes" for the perfusion of a specific locus with drug was proposed by Siegel and Atkinson<sup>4)</sup>. A combination of various methods may also produce an excellent delivery system.

For the coating or encapsulation of the active agent with wall materials (Method(a)), a number of techniques are available. Thermoplastic polymer membrane may simply be heat-sealed while it contains the active agent in it. If the active agent is in the form of solid particles, it can be spray-coated in a rotating drum as in the case of sulfur-coated urea<sup>5)</sup>. Other technique, which commands a broad popularity today, is microencapsulation.

Microencapsulation is a technique of wrapping small entities in individual and protective coatings. The principal reasons of this miniature packaging can be listed under the following four categories:

- (a) To protect reactive materials from their environments until time of use.
  - (b) To permit safe and convenient handling of toxic or noxious materials.
  - (c) To provide for controlled, sustained release of materials.
  - (d) To permit liquids to be handled as solids.
- Luzzi<sup>6)</sup>, in his review article, briefly explains the following fundamental methods of microencapsulation, i. e., (a) coacervation, (b) phase separation, (c) interfacial polymerization, (d) electrostatic method and (e) mechanical method. Coacervation describes a

phenomenon of phase separation in a colloid solution. It is subdivided into two categories: simple coacervation and complex coacervation. Briefly, simple coacervation usually deals with systems containing only one colloidal solute, while complex coacervation deals with systems containing more than one<sup>7)</sup>. By and large, coacervation is closely related to the poly-electrolytic properties of polymers<sup>8)</sup>. Discussions on the natural poly-electrolytes are given by Whistler<sup>9)</sup>. Gutcho<sup>10)</sup> presents a complete list of U.S. patents since 1960 relating to the capsule technology and microencapsulation. The proceedings of ACS symposium on microencapsulation held at Chicago in 1973 have been published<sup>11)</sup>. Methods of mechanical microencapsulation are described by Goodwin and Somerville<sup>12)</sup>. More references on microencapsulation are available<sup>13, 14, 15)</sup>.

Information on the compatibility between active agent and polymer is vital to the study of the dispersion or dissolution of one in the other (Methods (b) & (e)). The theory by Hildebrand<sup>16)</sup> allows one to examine the solubilities in liquids and polymers, liquid-liquid miscibility, and the like by using solubility parameters<sup>17, 18)</sup>. Solubility parameters of a number of polymers are tabulated in literatures<sup>19, 20)</sup>. The conventional polymer processing techniques<sup>21)</sup> are employed in the manufacture of the polymer/active agent composite.

An active agent may be chemically combined with a polymer (Methods (f), (g)) by synthesizing hydrolizable graft polymers or degradable copolymers. According to Neogi and Allan<sup>22)</sup>, the characteristics of polymeric biocides are largely determined by: (a) the nature of biocide-polymer bonds; (b) the chemical characteristics of the monomers and comonomers; and (c) the dimension and structure of the polymer molecule as governed by degree of polymerization, degree of crosslinking, and the stereochemistry. This subject is discussed in literatures<sup>23, 24)</sup>.

According to Cowsar<sup>2)</sup>, the factors that must be considered by designers of controlled release systems are the following: (a) the optimum level of agent necessary to obtain the desired biological response; (b) the mechanisms and rates of all agent removal

systems operable in the biological environment; (c) the kinetics and mechanism of the delivery of agent from the release system chosen; (d) the influence of the biological environment on the mechanism and kinetics of release; (e) inherent restrictions on the physical and chemical properties of the delivery system materials dictated by the particular application. Factors (a) and (b) are pre-determined by the characteristics of selected target place and, therefore, they are not usually controllable by designers. Factor (e) is related to such limitations as reversibility, biodegradability, and acceptability of residues. Designers are mostly concerned with factors (c) and (d), which may be controlled by use of a suitable device associated with the delivery system.

In the following section, current theories on the kinetics and the mechanism of the delivery of agent from various release systems are introduced.

### 3. Release Mechanisms and Rates

Controlled-release formulations may be divided into two types: (a) a reservoir device which encloses an active agent, liquid or solid, with a semipermeable membrane; (b) a monolithic device in which an active agent is dispersed or dissolved. The monolithic device may be bio-degradable or hydro-degradable, or may stay undeformed.

#### Mass Balance

In principle, concentration of an active agent in the environment where a formulation is employed is determined by a simple mass balance between the release rate of the agent from the delivery system (input rate) and the consumption rate of the agent in the environment (output rate). As mentioned in the previous section, the output rate is usually pre-determined by the characteristics of a selected environment. A common type of the equations assumed for the output rate is:

$$R_o = -k_o C^n$$

$k_o$  is the proportionality constant,  $C$  is the concentration of an active agent in the environment, and  $n$  is an empirical factor that designates the order of



“consumption-reaction”—such term is used because the dissipation of the agent in the environment is hypothetically considered as a chemical reaction. It is the input rate of the active agent that is substantially controllable by designers through changes in types of formulation.

### Pulse System and Zero-order System

For a pulse delivery system, where the input is given by an instantaneous pulse, e.g., spray-type insecticide, the release kinetics may be derived as follows:

$$C = C_0 e^{-k_0 t} \quad (1)$$

where  $C_0$  is the pulse input in concentration.

On the other hand, the release kinetics of the “zero-order” delivery system, where the input is constant through out the lifetime of the system, may be expressed:

$$C = \frac{I}{k_0} (1 - e^{-k_0 t}) \quad (2)$$

where  $I$  is the constant input in concentration per unit time. In this expression, the order of the consumption-reaction,  $n$ , is assumed as unity. Figs. 1-a and b show the plots of Eqs. (1) and (2). It is evident from the comparison of these two results that the zero-order system is advantageous in maintaining a constant concentration in a given environment. The zero-order release is attainable by selecting an appropriate semipermeable membrane as a barrier material for diffusion control or by utilizing other techniques such as capillary action, osmotic pump, etc.

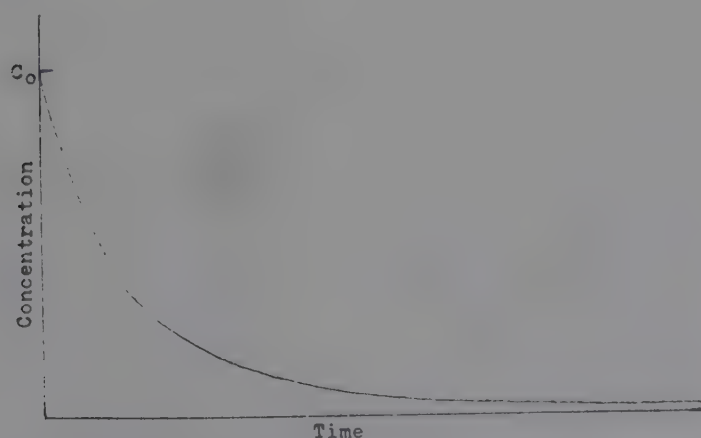


Fig. 1-a. Concentration change of a pulse system.

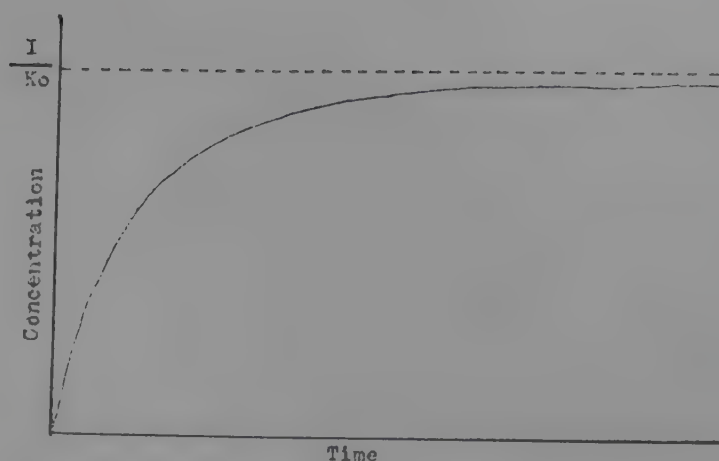


Fig. 1-b. Concentration change of a zero-order system.

### Nonconstant Input Reservoir Device

For several reasons, however, it is sometimes impractical to maintain unit thermodynamic activity of the active agent (hence, constant input) in the reservoir. Even in those cases where unit activity is initially established, continual loss of the active agent or dilution by the imbibed solvent can eventually produce a situation where the agent activity falls with time. An example of the mathematical treatment of such nonconstant input system is presented by Baker and Lonsdale<sup>25</sup>). A reservoir of volume  $V_1$  is separated by a membrane of thickness  $L$  and surface area  $A$  from the environment of volume  $V_2$ . The time-dependent amount of the active agent in the reservoir is  $M_{1t}$ , and that in the environment is  $M_{2t}$ . The total mass of the agent,  $M_{\infty}$ , is given by

$$M_{\infty} = M_{1t} + M_{2t}$$

and, if all the agent is initially present in the reservoir,

$$M_{1t} = M_{\infty} \text{ at } t=0. \quad (3)$$

The concentrations and masses are related as follows:

$$M_{1t} = C_{1t} V_1$$

$$M_{2t} = C_{2t} V_2$$

Using appropriate terms such as diffusivity,  $D$ , and distribution coefficient,  $K$ , the rate of permeation can be expressed as

$$\begin{aligned} \frac{dM_{1t}}{dt} &= -\frac{ADK}{L} (C_{1t} - C_{2t}) \\ &= -\frac{ADK}{L} \left( \frac{M_{1t}}{V_1} - \frac{M_{2t}}{V_2} \right). \end{aligned} \quad (4)$$

Integration of Eq(4) after substituting for  $M_{2t}$  yields,

$$M_{1t} = \frac{M_{\infty}}{V_1 + V_2} \left[ V_2 \exp \left\{ \frac{-ADK(V_1 + V_2)t}{V_1 V_2 L} \right\} + V_1 \right] \quad (5)$$

Differentiation of Eq. (5) gives the release rate:

$$\frac{dM_{1t}}{dt} = -\frac{M_{\infty}ADK}{V_1 L} \exp \left\{ \frac{-ADK(V_1 + V_2)t}{V_1 V_2 L} \right\}. \quad (6)$$

Equation(6) indicates that the release rate decreases exponentially with time. A useful information obtainable from Eq. (5) is the "half-time",  $t_{1/2}$ , or the time required to release a half of the active agent. This is the time at which  $M_{1t} = M_{\infty}/2$ ; substitution of this into Eq. (5) leads to:

$$t_{1/2} = -\frac{V_1 V_2 L}{ADK(V_1 + V_2)} \ln \left( \frac{V_2 - V_1}{2V_2} \right). \quad (7)$$

The half-time increases linearly with the membrane thickness,  $L$ , and decreases inversely with the surface area,  $A$ .

### Monolithic Devices

When an active agent is intimately mixed with a polymer or with any solid matrix in a monolithic device, the device can be subdivided into two cases. The first case is that the active agent is simply dissolved in, or equilibrated with, polymer, and the other is when the agent is dispersed in excess in a polymer.

### Dissolved Device

For the dissolved case, the desorption of an agent from the matrix of a slab geometry is expressed by

$$M_t/M_{\infty} = 4(Dt/\pi L^2)^{1/2} \quad \text{for } 0 \leq \frac{M_t}{M_{\infty}} \leq 0.6 \quad (8)$$

as an early time approximation, which holds over the initial portion of the change, and by

$$M_t/M_{\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp \left( \frac{-\pi^2 Dt}{L^2} \right) \quad \text{for } 0.4 \leq \frac{M_t}{M_{\infty}} \leq 1.0 \quad (9)$$

as a late time approximation which holds over the final portion of the desorption curve. The release rates are:

$$\frac{dM_t}{dt} = 2M_{\infty} \left( \frac{D}{\pi L^2 t} \right)^{1/2} \quad (10)$$

for the early time approximation, and

$$\frac{dM_t}{dt} = \frac{8DM_{\infty}}{L^2} \exp \left( -\frac{\pi^2 Dt}{L^2} \right) \quad (11)$$

for the late time approximation.

It is noted that the release rate changes inversely with the square root of time in the initial stage, and then decreases exponentially with time as the desorption proceeds.

An equation for the half-time is

$$t_{1/2} = 0.0492 L^2 / D, \quad (12)$$

and the release rate at that time is given by

$$\left( \frac{dM_t}{dt} \right)_{t_{1/2}} = 16DM_{\infty} / \pi L^2. \quad (13)$$

Extension of the above treatments to the cases of other geometry such as cylinder or sphere is straightforward<sup>26, 27</sup>.

### Dispersed Device

In the dispersed case, when the total concentration of the agent,  $C_0$  (dissolved plus dispersed), is larger than the solubility in the polymer,  $C_s$ , the release kinetics have been derived by Higuchi<sup>28</sup> using the model illustrated in Fig. 2. In this model, it is assumed that the agent dissolves from the surface layer of the device first and, when this layer becomes exhausted of the agent, the next layer begins to be depleted. The interface between the region containing only dissolved agent thus moves into the interior as a front. Starting from Fick's law for the slab, the release rate is:

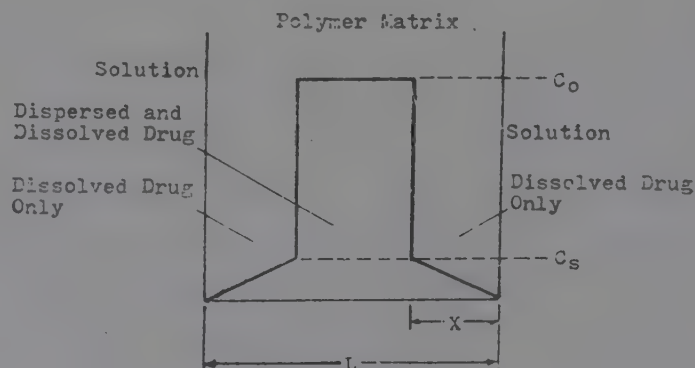


Fig. 2. A diffusion model for a dispersed device (Ref. 25).



$$\frac{dM_t}{dt} = \frac{ADC_s}{x}, \quad (14)$$

and at time  $t$ , from mass balance considerations,

$$\frac{2x}{L} = \frac{M_t + Ax C_s/2}{M_\infty} \quad (15)$$

Combining Eqs. (14) and (15), and upon integration,

$$M_t^2 = ADC_s \left( \frac{2}{L} - \frac{AC_s}{2M_\infty} \right) M_\infty t. \quad (16)$$

$M_\infty$  is the amount of the agent, initially contained in one half of the slab, i.e.,

$$M_\infty = AC_0 L/2.$$

Rearrangement of Eq. (16) gives

$$M_t = A \{ Dt C_s (2C_0 - C_s) \}^{1/2}, \quad (17)$$

$$\text{or } M_t \approx A (2Dt C_s C_0)^{1/2} \text{ for } C_0 \gg C_s. \quad (18)$$

The release rate at time  $t$  is then given by:

$$\frac{dM_t}{dt} = \frac{A}{2} \left[ \frac{DC_s}{t} (2C_0 - C_s) \right]^{1/2} \quad (19)$$

$$\approx \frac{A}{2} \left[ \frac{2DC_s C_0}{t} \right]^{1/2} \text{ for } C_0 \gg C_s. \quad (20)$$

A point worth noting here is that the fractional release as well as the release rate is proportional to the square root of the agent loading and can thus be easily varied by incorporating more or less agent. In addition, the release rate in the dispersed case is considerably less variable, the rate being inversely proportional to the square root of time throughout, than in the dissolved case where the rate decreases exponentially with time in the late stage of depletion. Above results have been validated by many experiments<sup>29-35</sup>. Similar treatments are possible for different geometries<sup>36-39</sup>.

### Degradable Device

Another case of devices that deserves a brief analysis here is when the monolithic matrix containing an active agent degrades in a solvent. An example is a pharmaceutical tablet which degrades in the gastric solution. A spherical model of initial radius  $r_0$  is considered. The sphere is assumed to degrade in the solvent at a constant rate of  $k$ , i.e.,  $dr/dt = k$ , thus releasing the active agent within the degraded part. The degradation proceeds until  $t = r_0/k$ .

$k$ . The release rate is

$$-\frac{dM_t}{dt} = 4\pi k C_0 (r_0 - kt)^2, \quad (21)$$

where  $C_0$  denotes the concentration of the agent in the matrix. It is evident that the rate decreases rapidly with time.

### Initial Effects

In addition to analyses on the steady-state release mechanisms, Baker and Lonsdale<sup>25</sup> also discussed on the initial effects of the release, i.e., release before the introduction of steady-state, especially for the zero-order reservoir device. Initial effects can be divided into two kinds, i.e., burst effect and time lag. Burst effect occurs when the surface of the membrane is saturated with an agent at the moment of an application of the device ( $t=0$ ), and time lag occurs when the membrane is initially devoid of the agent as in the case of a fresh-made product. Following Crank<sup>26</sup>, flux of the agent for each of the effects is obtained as

$$J/J_\infty = 1 + 2\exp\left(-\frac{D\pi^2 t}{L^2}\right) \quad (22)$$

for the burst-effect case, and as

$$J/J_\infty = 1 - 2\exp\left(-\frac{D\pi^2 t}{L^2}\right) \quad (23)$$

for the time-lag case. Here  $L$  denotes the thickness of membrane, and  $J_\infty$  is the steady-state flux. The total amount of agent,  $M_t$ , which has diffused through a membrane at steady-state time  $t$  is given by

$$M_t = \frac{DC_0}{L} \left( t + \frac{L^2}{3D} \right) \quad (24)$$

for the burst-effect case, and by

$$M_t = \frac{DC_0}{L} \left( t - \frac{L^2}{6D} \right) \quad (25)$$

for the time-lag case. The time-lag is  $-L^2/3D$  for the former, and  $L^2/6D$  for the latter. Figure 3 shows changes of the released amounts with time for the two cases. Such initial effects are not rare in the actual experiments, hence they should not be overlooked.

More discussions are accessible on mechanisms and

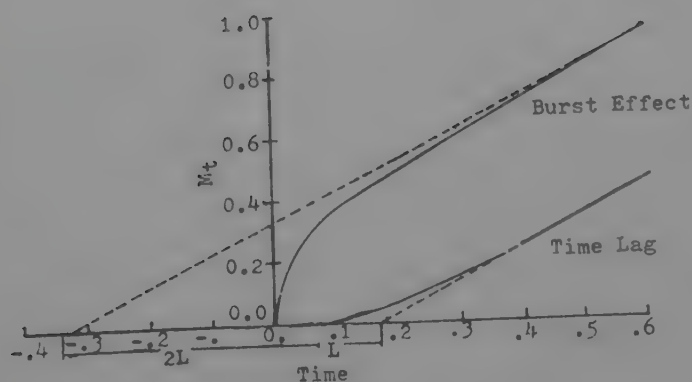


Fig. 3. Burst effect and time lag ( $C_0l=1$ ,  $D/L^2=1$ ) (Ref. 25)

rates of the release in literatures<sup>40-42)</sup>

#### 4. Applications

Applications of controlled-release technique that are currently commercialized or under development may be classified under the following four major fields; (a) pharmaceuticals, (b) biocides, (c) fertilizers and (d) others.

##### Pharmaceuticals

Biological activities of most pharmaceuticals are very sensitive to their concentration in the target place, and sometimes even a little excess of concentration may induce crucial hazards to the user. As a result, pharmaceuticals have been the most popular and urgent objects in the application of controlled release.

Miller and Anderson<sup>43)</sup> used coacervation technique for the microencapsulation of aspirin. In their process, coating material, ethylcellulose, is dissolved in cyclohexane, and, while aspirin particles are dispersed in the mixture, temperature is lowered to induce coacervation. A little amount of butyl rubber is added as a phase separation inducing agent.

Later, Anderson, et al<sup>44)</sup> improved this method. Polyethylene is substituted for butyl rubber, and aspirin is pre-treated with an acid buffering salt solution to retard its hydrolysis during the encapsulation process.

Fat-soluble vitamins are easily oxidized when exposed to oxygen. Ohtaki<sup>45)</sup> encapsulated vitamin in order to protect it from oxidation before reaching the

target place, and also to furnish an appropriate release rate. In his process, vitamin is mixed with wall materials such as dextrin, gelatin and CMC, and the mixture is atomized into an air current containing dehydrating solvents at an elevated temperature. An improved process<sup>46)</sup> has been patented especially for the microencapsulation of vitamin A.

One of the most popular pharmaceuticals that are under research for controlled release is contraceptive. Silicone rubber (polydimethylsiloxane) has been studied to offer a good delivery system for contraceptive steroids<sup>36)</sup>. At Alza corporation, an intrauterine device that releases progesterone through silicone rubber at low constant rates is under development. The device contains the equivalent dosage of three oral pills, and the amount released daily is low enough not to interrupt the normal menstrual cycle. More references are obtainable on this subject<sup>37, 47, 48)</sup>.

Hormones, enzymes and other pharmaceuticals are also investigated for controlled release<sup>49-52)</sup>.

##### Biocides

Pesticides for the control, suppression, or destruction of plant or animal pests play a vital role in our daily life, both economic and esthetic. Although these biologically active compounds have been very effective in selectively suppressing undesirable weeds and insects, thereby increasing productive capacity of food grains and dairy products<sup>53)</sup> and irradiating many diseases caused by insect vectors, there has been achieved very little control over the persistence of activity of these materials. Geary<sup>54)</sup> patented a process in which the pesticide is adsorbed on a carrier and then coated with a urea-formaldehyde resin. Many insecticides have been mixed with polymers to obtain biocidal formulations which have an extended life yet provide an increase in the safety of otherwise toxic compounds<sup>55)</sup>. No-Pest Strip<sup>56)</sup> patented by Shell Chemical Company is an example of such.

Recently, Choi, Kwon and Moon<sup>57)</sup> improved this method. Microencapsulation of pesticides by phase separation or interfacial polymerization is covered by many patents<sup>58-62)</sup>.

Neogi and Allan<sup>22)</sup> illustrate one example of the field tests on the effectiveness of controlled-release



herbicides. Their result shows that, after one growing season, the height increase for the treated (with controlled-release pesticide) seedlings of Douglas fir is double that of the untreated ones, and at the same time, the competitive vegetation, western red alder, is reduced to one-third. Baltazzi<sup>63)</sup>, in his patent, claims that alkyd resins with chemically bonded herbicides have a longer effective life than the herbicide alone. Another patent<sup>64)</sup> claims the utilization of forest wastes and other low-cost materials to produce sustained-release herbicides.

Long-term control of barnacles on ships has been achieved by coating the underwater surfaces with paints containing the trimer of phenarsazine chloride or the polyacrylate of tributyltin hydroxide<sup>65,66)</sup>. Chlorinated phenols have been incorporated into alkyd resins as esters, and coatings of the resin are claimed to have fungicidal properties<sup>67)</sup>. Pentachlorophenyl acrylate, a well known fungicide, has been homo and copolymerized with other monomers to result in polymers which are fungicidal<sup>68)</sup>.

## Fertilizer

One approach to achieving controlled release of fertilizers has been to alter the chemical or physical characteristics of the fertilizer material to reduce the product solubility. A typical example of this approach is the utilization of urea-formaldehyde resin material<sup>69-72)</sup>. Continued research on compounds with reduced solubility has led to the development of oxamide<sup>73)</sup>, the metal ammonium phosphates<sup>74)</sup> and the like<sup>75)</sup>.

Recently, there has been a significant amount of research on the method of covering fertilizer granules with water-resisting or impermeable coatings. Materials investigated as coating agents include various plastics or resin substances<sup>76)</sup>, waxes and paraffin compounds<sup>77)</sup> and sulfur<sup>78)</sup>. The principal problem of this method is the provision of a coating which presents optimum resistance to moisture and other environmental conditions existing in soil.

Patents on controlled-release fertilizers up to 1968 are described by Powell<sup>79)</sup>. More recent discussions on the subject are presented in literatures<sup>80-85)</sup>. Substantially, various advantages of controlled release ferti-

lizers are to a certain extent offset by their high cost. As a result, the general opinion at present is that slow-release fertilizers should be specialty products, limited to certain soil type and rainfall combinations and to specific cropping situations.

## Others

With a broad sense of controlled release, carbonless carbon paper patented by Green and Schleicher<sup>86-88)</sup> may be regarded as an example of the applications. In this innovation, a colorless dye-base in the encapsulated oil droplets is coated on the top of one sheet of paper, while the bottom of a second sheet is coated with acidic dye. Application of pen, pencil, or machine pressure ruptures the capsules and produces a visible color.

Another example is the controlled release of flavors or fragrances. Stabilized flavors, made by removing water and trapping the flavor within a coating matrix are increasingly used in dry food products<sup>89)</sup>. Sustained release of fragrances are also commercialized in many cosmetic industries<sup>90)</sup>. Adhesives or toxic odors may be microencapsulated in such a way that the capsules are ruptured (to release the core materials) under characteristic conditions such as abrupt changes in pressure and/or temperature. Many references as well as commercial products are available<sup>91-100)</sup>.

## 5. Future

As described in the previous sections, controlled release has a good potential in its application. However, an accomplishment of the application is currently restricted due to the following problems.

(a) High cost for the manufacturing of controlled-release products.

(b) Lack of information on the release mechanisms of active agents from delivery systems.

(c) Chronic side effects due to the persistence of active agents in the environment, i.e., residue effect, especially in the case of controlled-release biocides.

More investigations on these problems are highly urged in the future.

## References

1. Development of Multipurpose Capsular Adhesives, Picatinny Arsenal, U.S. Government Report No. DAAA-21-68c-0581.
2. D.R. Cowser, Introduction to Controlled Release, in A.C. Tanquary and R.E. Lacey, (eds.), "Controlled Release of Biologically Active Agents," Plenum Press, New York (1974).
3. E.W. Merrill, U.S. Patent 3608549 (1971).
4. P. Siegel and J.R. Atkinson, *J. Appl. Physiol.*, **30**, 900 (1971).
5. G.M. Blouin, D.W. Rindt and O.E. Moore, *J. Agr. Food Chem.*, Vol. **19**, No. 5, 801 (1971).
6. L.A. Luzzi, *J. Pharm. Sci.*, Vol. **59**, No. 10, 1367 (1970).
7. J.E. Vandegaer, Encapsulation by Coacervation, in J.E. Vandegaer (ed.), "Microencapsulation," Plenum Press, New York (1974).
8. Polyelectrolytes, in H.F. Mark, N.G. Gaylord, and N.M. Bikales (eds.), "Encyclopedia of Polymer Science and Technology," Interscience Publishers, Wiley & Sons, Inc., New York (1967).
9. R.L. Whistler and J.M. Bemiller, "Industrial Gums," Academic Press, New York (1959).
10. M. Gutcho, "Capsule Technology and Microencapsulation," Noyes Data Corporation (1972).
11. J.E. Vandegaer, "Microencapsulation," Plenum Press, New York (1974).
12. J.T. Goodwin and G.R. Somerville, *Chemtech*, 623 (1974).
13. G.O. Fanger, *Chemtech*, 399 (1974).
14. H. Nack, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **21**, 85(1970)
15. M.W. Ranney, "Microencapsulation Technology," Noyes Data Corporation (1969).
16. J.H. Hildebrand and R.L. Scott, "The Solubility of Nonelectrolytes," *Am. Chem. Soc. Monograph No. 17*, Reinhold, New York(1950).
17. C.M. Hansen, *J. Paint Tech.*, **39**, 104(1967).
18. C.M. Hansen, *J. Paint Tech.*, **39**, 505(1967).
19. H. Burrell and B. Immergut, in J. Bandrup and B. Immergut(eds.), "Polymer Handbook," Interscience, New York (1967).
20. K.L. Hoy, *J. Paint Tech.*, **42**, 76 (1970).
21. Modern Plastics Encyclopedia, McGraw-Hill, New York (1974).
22. A.N. Neogi and G.G. Allen, Controlled-Release Pesticides, in A.C. Tanquary and R.E. Lacey (eds.), "Controlled Release of Biologically Active Agents," Plenum Press, New York (1974).
23. H. Morawetz and E. Gaetjens, *J. Polymer Sci.*, **32**, 526 (1958).
24. R.F.B. Davies and G.E. Reynolds, *J. Appl. Polymer Sci.*, **12**, 47 (1968).
25. R.W. Baker and H.K. Lonsdale, Controlled Release, in A.C. Tanquary and R.E. Lacey (eds.), "Controlled Release of Biologically Active Agents," Plenum Press, New York (1974).
26. J. Crank, "The Mathematics of Diffusion," Oxford University Press, London (1956).
27. H.S. Carslaw and J.C. Jaeger, "Conduction of Heat in Solids", Oxford University Press, London (1959).
28. T. Higuchi, *J. Pharm. Sci.*, **50**, 874 (1961).
29. J. Haleblian, R. Runkel, N. Mueller, J. Cristopherson and K. Ng, *J. Pharm. Sci.*, **60**, 541 (1971).
30. S.J. Desai, A.P. Simonelli and W.I. Higuchi, *J. Pharm. Sci.*, **54**, 1459 (1965).
31. S.J. Desai, P. Singh, A.P. Simonelli and W.I. Higuchi, *J. Pharm. Sci.*, **55**, 1224(1966).
32. Ibid., p. 1230.
33. Ibid., p. 1235.
34. J.B. Schwartz, A.P. Simonelli, and W.I. Higuchi, *J. Pharm. Sci.*, **57**, 274 (1968).
35. Ibid., p. 278.
36. T.J. Roseman and W.I. Higuchi, *J. Pharm. Sci.*, **59**, 353 (1970).
37. T.J. Roseman, *J. Pharm. Sci.*, **61**, 46 (1972).
38. T. Higuchi, *J. Pharm. Sci.*, **52**, 1145 (1963).
39. L.A. Luzzi, M.A. Zoglio and H.V. Maulding, *J. Pharm. Sci.*, **59**, 338 (1970).
40. H. Lapidus and N.G. Lordi, *J. Pharm. Sci.*, **55**, 840 (1966).
41. H. Lapidus and N.G. Lordi, *J. Pharm. Sci.*, **57**, 1292 (1968).



42. P. Singh, S.J. Desai, A.P. Simonelli and W.I. Higuchi, *J. Pharm. Sci.*, **56**, 1542 (1967).
43. R.E. Miller and J.L. Anderson, U.S. Patent 3155590 (1964).
44. J.L. Anderson, G.L. Gardner, et al, U.S. Patent 3341416 (1967).
45. S. Ohtaki, U.S. Patent 3056728 (1962).
46. A. Koff, W. Orange and P.F. Widmer, U.S. Patent 3143475 (1964).
47. E. Garrett and P. Chemburkar, (a) *J. Pharm. Sci.*, **57**, 944 (1968); (b) *J. Pharm. Sci.*, **57**, 949(1968).
48. E. Garrett and P. Chemburkar, *J. Pharm. Sci.*, **57**, 140(1968).
49. T.M.S. Chang, *Science*, **146**, 524(1964).
50. T.M.S. Chang, L.F. Johnson and O.J. Ransome, *Can. J. Physiol. Pharmacol.*, **45**, 706 (1967).
51. T.M.S. Chang and M.J. Poznansky, *Nature*, **218**, 243(1968).
52. C. Thies, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3783(1966).
53. R.L. Metcalf, *Encyclopedia of Chemical Technology*, **15**, 2nd Ed. 908(1968).
54. R.J. Geary, U.S. Patent 3074845(1963).
55. R.J. Geary, U.S. Patent 3223513(1965).
56. F.B. Folckemer, R.E. Hanson and A. Miller, U.S. Patent 3318769(1967).
57. N. S. Choi, O.K. Kwon and S.H. Moon, Korea Patent 4658(1975).
58. A.W. Doyle, R.M. Jolkovski and A.C. Laws, U.S. Patent 3160686(1964).
59. G.F. Sachsels and H. Nack, U.S. Patent 3202533(1965).
60. R.M. Jolkovski, A.C. Laws and D.H. Powers, U.S. Patent 3270100(1966).
61. J.E. Vandegaer and F.G. Meier, U.S. Patent 3202533(1969).
62. J.E. Santo and J.E. Vandegaer, U.S. Patent 3492380(1970).
63. E. Baltazzi, U.S. Patent 3343941(1967).
64. G.G. Allan, Belg. Patent 706509(1967).
65. M. Nagahisa and K. Akagane, *Chem. & Ind. (Japan)*, **24**, 127(1967).
66. R. Sano and K. Machihara, *Color Material, Material Japan*, **38**, 3(1968).
67. R.L. Broadhead, U.S. Patent 3179608(1965).
68. G. Faerber, Brit. Patent 826831(1960).
69. R.D. Kralovec and R.L. Huffman, U.S. Patent 2592809(1952).
70. C.H. Davenport, U.S. Patent 2618546(1952).
71. R.P. Thomas, J.C. Engibous and F.T. Nielsson, U.S. Patent 3130038(1964).
72. J.M. O'Donnell, U.S. Patent 3227543(1966).
73. A.V. Slack, "Fertilizer Developments and Trends 1968", Noyes Development Corp. (1967).
74. G.L. Bridger and N.K. Alfrey, U.S. Patent 3125411(1964).
75. J.C. Karcher, U.S. Patent 3264084(1966).
76. C.E. Waters and F.L. Kelly, U.S. Patent 3214259(1965).
77. S.G. Belak and R.H. Campbell, U.S. Patent 3242237(1966).
78. G.M. Blouin and D.W. Rindt, U.S. Patent 3295950(1967).
79. R. Powell, "Controlled Release Fertilizers", Noyes Data Corporation(1968).
80. O.R. Lunt, *J. Agr. Food Chem.*, Vol. **19**, No. 5, 797(1971).
81. G.M. Blouin, D.W. Rindt and D.E. Moore, *ibid.*, p. 801.
82. S.E. Allen and D.A. Mays, *ibid.*, p. 809.
83. B.L. James, *ibid.*, p. 813.
84. W.H. Smith, H.G. Underwood and J.T. Hays, *ibid.*, p. 816.
85. J.T. Hays and W.B. Hewson, *J. Agr. Food Chem.*, Vol. **21**, No. 3, 498(1973).
86. B.K. Green and L. Schleicher, U.S. Patent 2800457(1957).
87. B.K. Green, U.S. Patent 2800458(1957).
88. B.K. Green, U.S. Patent Reissue 24899(1960).
89. Mckermen, Flavour Ind., Dec. 1972-Jan. 1973.
90. J.M. Miles, B. Mitzner, J. Brenner and E. Polak, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **22** 656 (1971).
91. H.J. Eichel, U.S. Patent 2198461(1958).
92. H.J. Eichel, U.S. Patent 3317433(1967).
93. N. Yoshida and C. Thies, *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 29(1968).
94. "Timed Release Plant Food" by 3M Company

Florida Registration No. 758-1000.

95. "Vaporette" by Vaporette Chemical Company,  
E.P.A.Reg. No. 2724-235-AA-4190.
96. "Sentry Collar" by Miller-Morton Company,  
E.P.A. Reg. No. 778-21-AA.
97. "Fly Control" by Grant Laboratories, E.P.A.

Reg. No. 5481-45-AA-1663.

98. "Lemon Tree Deodorizer" by Klasco Products  
Company, U.S.A.
99. "Airwick Solid", U.S. Patent 3239145.
100. "Cedar deodorizer" by Clean Home Products,  
U.S.A.



## Gas-liquid Chromatography 를 利用한 Vitamin 製劑의 分析

(Received April 7, 1974)

嚴            泰            允

Tae Yoon Eom: Analysis of Vitamins Preparations  
by Gas-liquid Chromatography.

현재 공정서에 올라있는 vitamin 제제의 분석방법들은 일부 개개의 vitamin 에 대한 이화학적방법에 의한 정량법이 확립되어 있으며 대부분의 비타민에 대해서는 생물학적방법에 의한 시험법이 공정시험법으로 되어 있다.<sup>1)</sup> 생물학적방법에 의한 정량은 아직도 우리나라에서는 극히 소수의 연구소나 실험실에서 만이 실험이 가능한 실정이며 이화학적방법에 의한 개개의 vitamin 의 정량은 vitamin 에 따라 따로이 시료의 전처리조작을 행하여야 하며, 특히 지용성비타민들인 vitamin A, D group, tocopherol 들은 그 전처리 과정이 더욱 복잡하고 많은 시간이 소요되며 또한 column chromatography 등의 숙달된 기술을 요하는 정제과정이 필요한 등의 많은 어려움이 따르고 있다(Table I).

최근에 gas-liquid chromatography (GLC)의 이용이 급격히 늘어나고 많은 약품의 정량에 GLC를 사용함으로써 더욱 정확하고 보다 간편한 조작으로 짧은 시간내에 목적을 달성하고 있으며 vitamin 제제의 분석에 관하여도 많은 연구가 진행되어 제제중에서 vitamin 들의 분리정량이 많이 발표되고 있다. 그러나 지금까지는 한정된 일부 vitamin 들에 대해서만이 GLC를 이용한 정량이 가능한 단계에 있으므로 앞으로 더욱 많은 노력이 이 분야의 연구에 경주되어야 할 것이라 생각된다.

GLC를 이용한 vitamin 들의 분석은 직접 시료중의 vitamin 을 추출하여 GLC를 행할 수 있는 경우도 있으며 또 trimethylsilane 화하여 이들의 volatility를 높여 GLC를 하여야 하는 경우도 있다. 일반적으로 trimethyl silyl agent의 사용은 TMS 시약의 고가로 어려움이 있으나 짧은 시간에 정확한 결과를 얻을 수 있으며 여러종류의 vitamin 들을 동시에 분

From the Korea Institute of Science and Technology, Seoul, Korea

Table I—Official methods available for vitamin assay.

Vitamins	Spectroscopy			Titrat.	Remarks
	UV	Visible	Fluorosc.		
Vitamin A	0	0		0	*
Vitamin B <sub>1</sub>			0		*
Vitamin B <sub>2</sub>			0		
Niacin	0				**
Pantothenic acid					**
Vitamin B <sub>6</sub>					**
Folic acid		0			**
Biotin					**
Vitamin B <sub>12</sub>					**
Ascorbic acid		0		0	
Vitamin D	0	0			*
Tocopherols		0			**
Menadione		0			*
Inositol					**
Cholin		0			**

\* Special technique is needed.

\*\* Bioassay available

리정량할 수 있다는 이점도 있다. 또 TMS 이외에 다른 유도체, 예를 들면 acetylation, esterification 등으로 volatility를 높여 이용 가능한 방법등이 있으므로 더욱 많은 연구가 필요하리라 본다.

**Tocopherols**—GLC를 이용하여 제제중에서 tocopherol 유도체들의 분석은 1964년 이래 많은 연구자들에 의해 연구되었으며<sup>2-4)</sup> 그 결과 간편한 분리조작만을 한후에 직접 GLC를 할 수 있는 방법들이 알려져 있으며 현재 사용되고 있는 Emmerie-Engel method보다 정확성이 좋다고 보고되었다(Table II).

이화학적 방법에 필수적인 시료의 전처리 조작인 saponification, extraction (분리조작) hydrogenation, column chromatography (정제조작) 등의 복잡한 과정이 필요없이 단지 제제를 잘 분쇄하여 *n*-hexane으로 추출하여 GLC를 행할 수 있다. 사용되는 column은 SE-30, OV-17, carbowax 20m 등이 있으나 현재까지는 SE-30을 사용하는 방법이 tocopherol과 tocopherol acetate의 분리에 좋은 점이 있으며 단지 tocopherol acetate와 tocopherol succinate가 분리되지 않은 단점이 있으나 위 두가지 물질이 함께 들어 있는 제제는 드물므로 별 문제가 되지 않으리라 생각된다. Tocopherol들의 분리에 사용된 대표적인 예와 그 조작조건은 아래와 같다.

**Vitamin D group**—Vitamin D들은 다른 fat-soluble vitamin들에 비하여 비교적 소량



Table II— Comparison of method on vitamin E.

Sample	Declared potency (mg)	USP XVII		CGL	
		mg	St. dev.	mg	St. dev.
1	12.4	11.8	3.0	9.3	0.6
2	5.0	3.4	2.4	2.4	0.6
3	200.0	170.8	32.3	199.3	9.6
4	2.0	2.0	0.6	1.8	0.3
5	73.5	73.7	8.5	79.9	3.2
6	73.5	74.1	10.8	81.2	8.3
7	2.0	1.7	0.5	2.4	0.1
Mean coefficient of variation			28.6	10.2	

Coefficient of variation=100 Sd/x

Ref: J, AOAC 52, 3 (1969)

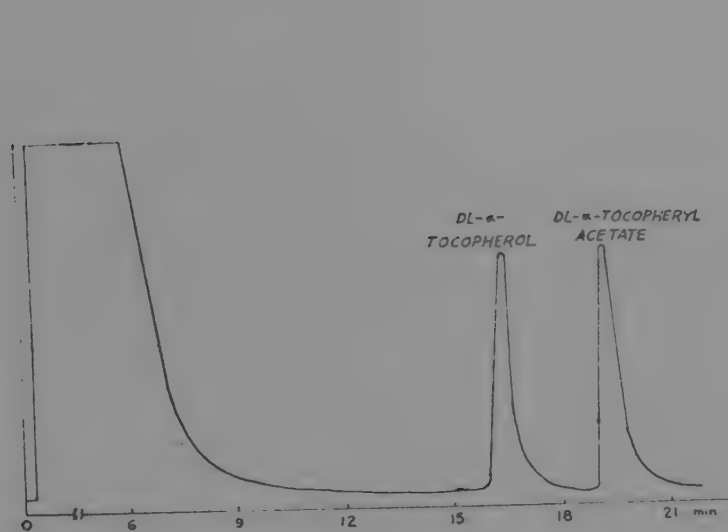


Fig. 1—Separation of tocopherols

Column: 5'×1/8" 3% SE-30-onaeropak 30 (100—120)  
Column temp: 225° isothermal  
Detector: FID N<sub>2</sub> as carrier gas

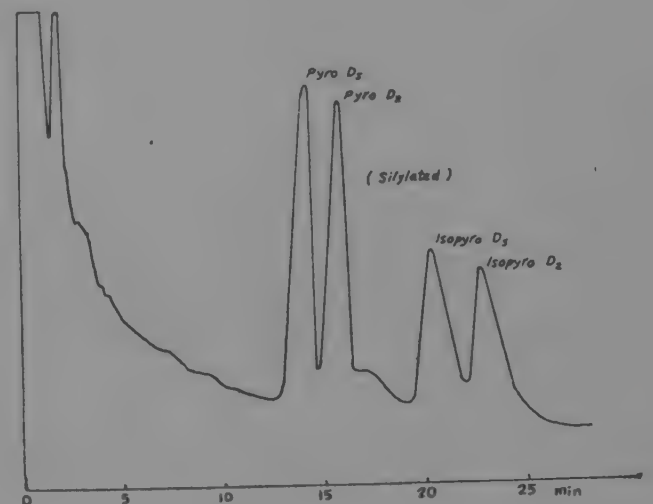


Fig. 2—Gas chromatogram of silylated vitamin D<sub>3</sub> and vitamin D<sub>2</sub> in a mixture of USP standards.

Column: 6'×1/4 OD 3% OV-210 on Chromosorb W(80—100)  
Column temp: 250°, Detector: 300° FID  
Injector: 280° N<sub>2</sub> as carrier gas

이 제제중에 들어 있으며 따라서 비색법이나 자외선흡수를 이용한 분석을 행함에 있어서 그 전에 더욱 완전한 정제과정 (clean-up procedures)을 거쳐야 한다.<sup>6-15)</sup> 즉 saponification, extraction 후에도 2회의 column chromatography를 행하여 완전히 정제한 후에 정량을 하여야 하는 어려움이 있다(U.S.P. XVII). 그러나 GLC를 이용하여 vitamin D를 분석하는 경우 많은 조작이 생략되나 지금까지는 완전한 정량은 이루어 지지 않고 있으며 silylation을 하여서도 pyro-D group들이 나타나는 등 많은 문제점이 있는 실정이다.<sup>16-24)</sup> 그러나 A.O.A.C. 방법과 비교하여 볼 때 보다 정확한 분석결과를 얻을 수 있고 (Table III) vitamin

D<sub>2</sub> 와 D<sub>3</sub> 의 분리 정량이 가능한 이점이 있으므로 앞으로 더욱 많은 연구가 이루어져야 할 것이다(Fig. 2).

Table III—Comparison of method on vitamin D

No.	Theoretical I.U.	GLC		USP	
		X	CV%	X	CV%
1	125,000	123,000	1.3	86,000	8.9
2	642	786	3.5	636	9.3
3	125,000	115,000	16.3	76,600	12.8
4	913	961	6.7	803	14.5
5	125,000	122,100	5.4	101,000	8.9
6	640	608	5.0	486	8.7

Ref : J, AOAC, 53, 2(1970)

**Pyridoxin, Ascorbic acid and Niacine**— Pydoxin 과 ascorbic acid, niacine 은 쉽게 trimethylsilyl 유도체로 될 수 있으며 이 유도체들의 GLC 가 보고 되어 있으나<sup>25-28)</sup> 이들은 순수한 시료에 대한 연구들이 있으며 최근에 이르러 제제중에서 이들의 동시 분리정량이 보고 되었다.<sup>29)</sup> Silylation agent 는 N,O-(bistirimethylsilyl)-acetamide (BSA)를 사용하여 시료를 잘 분쇄하여 methanol 로 추출하고 N<sub>2</sub> 기류로 용매를 날려 보낸 다음 internal standard 로 phenanthrene 을 사용하여 silylation 을 하고 GLC 를 행하였다. 기기조건은 아래와 같다. (Fig. 3)

Column: 8' × 1/8" OD 151% Dow corning high vacuum silicone grease on Gas chrom Q(60—80), Column temp.: 175° isothermal, detector: 200°, Injector temp: 200°, Carrier gas: He, Detector: Thermal conductivity dector.

위의 조건으로 GLC 를 행한 결과 보다 정확한 값으로 이들의 동시 정량이 가능하였으며 특히 pyridoxin 의 경우 이제까지 좋은 이화학적방법이 없어 정량이 불가능한 실정이었으나 앞으로 많은 응용이 기대되고 있다(Table IV).

**Pantothenate 와 Panthenol**—Panotothenic acid 또는 그 염류들과 panthenol 은 poly-hydroxy carboxylic organic compound 로 유기용매에 대한 용해도가 좋지 않고 열에 불안정한 화합물로서 또한 이들의 이화학적방법에 의한 정량법이 따로이 없어 생물학적방법에 의한 분석만이 유일한 방법이었다. 최근에 이들을 acetyltion, trifluoroacetylation 또는 trimethylsilylation 등의 유도체로 만들어 GLC 를 행함으로써 이들의 정량이 가능하여 졌다.<sup>30-34)</sup>

이 유도체들의 합성방법을 요약하면 아래와 같다.<sup>35,36)</sup>

1. Esterification 시료를 2.5%(W/W) methanolic HCl 또는 ethanolic-HCl 용액중에서



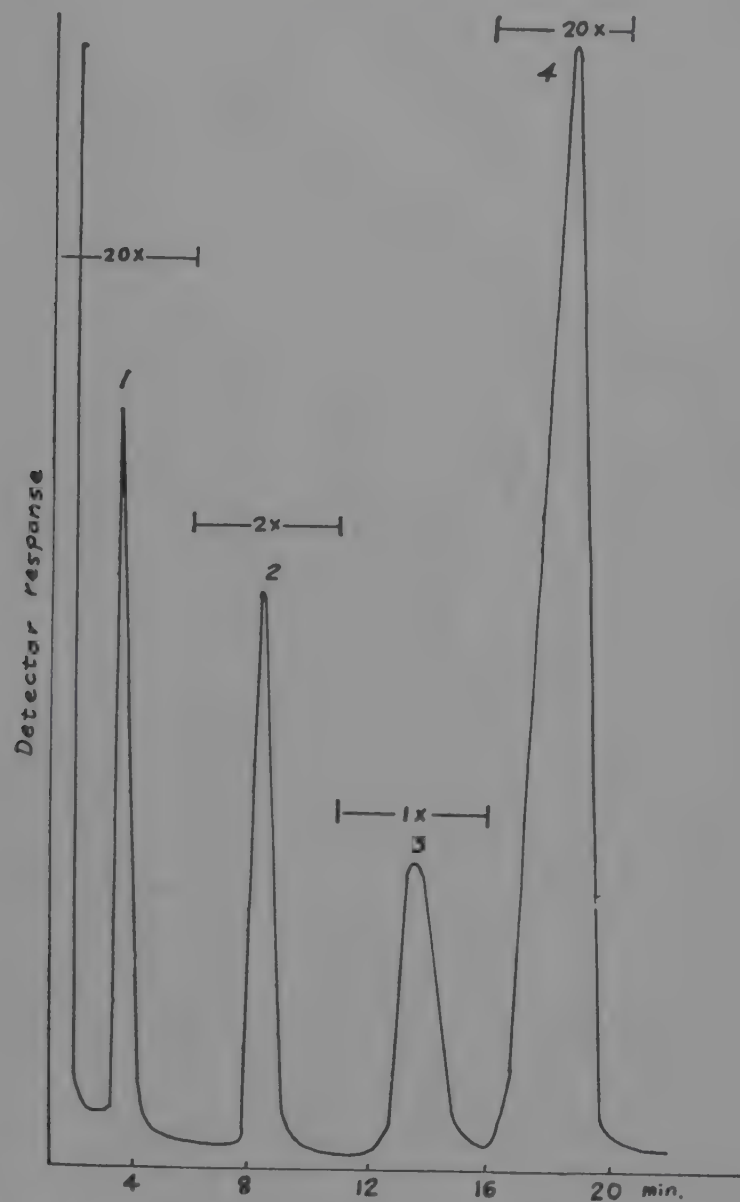


Fig. 3—Chromatogram of a vitamin preparation.

1 : Nicotinamide-TMS 2 : Phenanthrene 3 : Pyridoxine-TMS  
4 : Ascorbic acid-TMS

Column: 8'×1/8" OD 15% Dow Corning high vacuum  
Silicone grease on gas chrom. Q (60—80)

Column temp: 175° isothermal detector 200°

Injector 200°: He as carrier gas

실온에서 잘 저으며 반응시키고 용매를 진공농축기 (flash evaporator) 내에서 날려 보낸다.

2. Acetylation—위에서 만든 methyl 또는 ethyl ester 를 acetic anhydride-pyridine(1 : 1) 용액중에서 reflux하여 acetyl 화하고 용매를 날려 보낸다.
3. Trifluoroacetylation—1. 에서 만든 methyl 또는 ethyl ester 를 trifluoroacetic anhydride-pyridine 용액중에서 실온에서 반응시킨 다음 용매를 날려 보낸다.
4. Trimethylsilation—Ethyl ester 를 acetonitril B.S.A-TMCS(trimethylchloro silane)

Table IV—Comparison of methods on niacin, pyridoxin and ascorbic acid.

Component	Amount declared(mg)	% Found	
		GC	USP
Niacin	50	98	106
Pyridoxin	5	106	108
Ascorbic acid	300	107	109
Niacin	50	102	112
Pyridoxin	5	105	106
Ascorbic acid	300	110	108

Ref: *Anal. Chem.*, 41, 1 (1969)

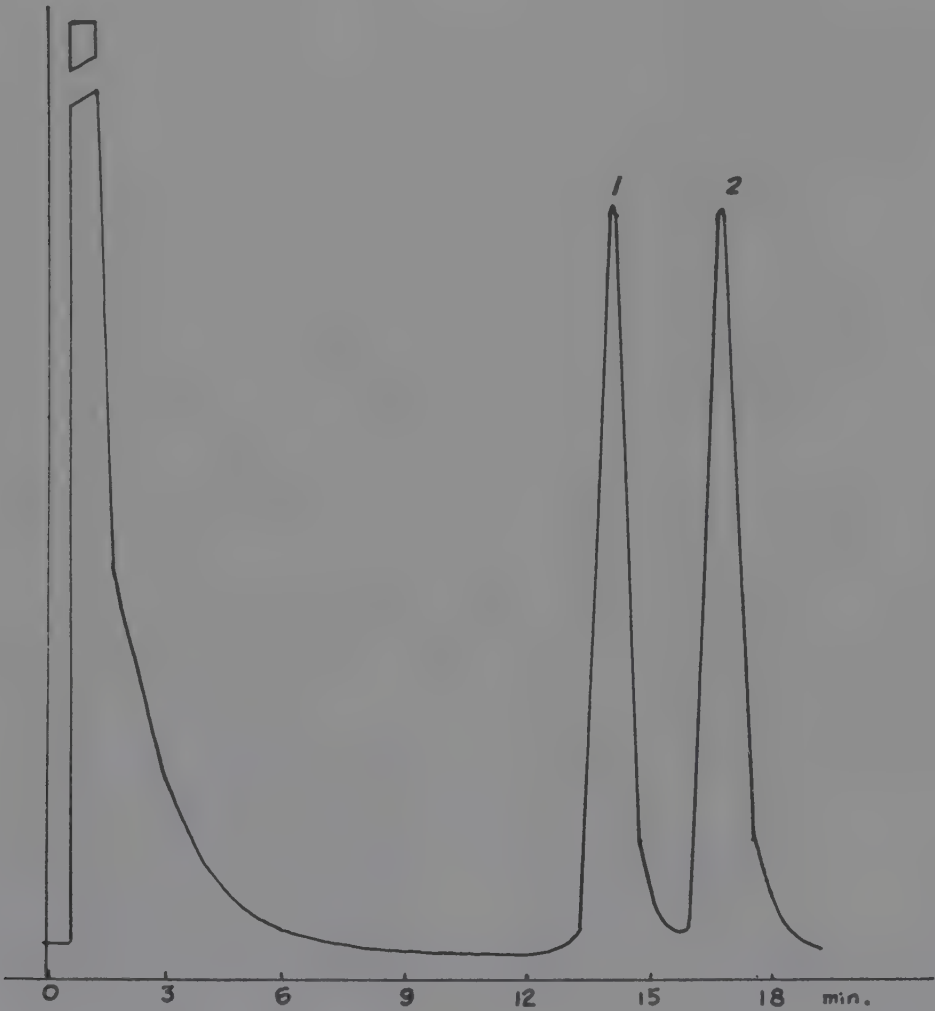


Fig. 4—Chromatogram of Ca-pantothenate as (1) ethyl pantothenate diacetate and panthenol as the (2) triacetate.  
Column: 244cm×0.3cm 2.5%, NPGS 10% SE 30(w/w) on diatomaceous earth (100—120) Column temp: 225°,  
Detector: 280°, Injector: 280°



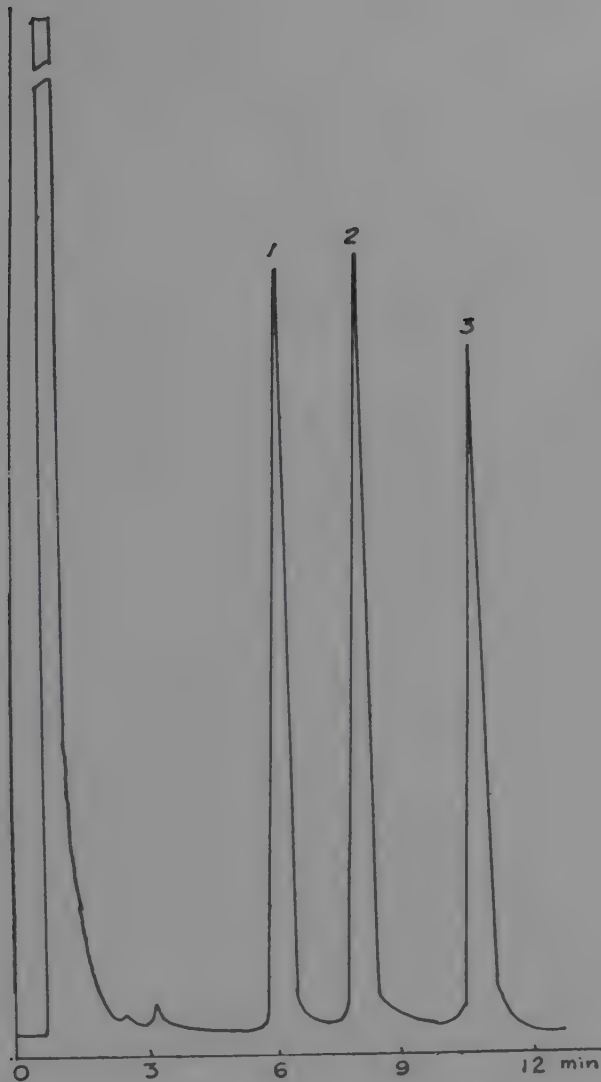


Fig. 5—Chromatogram of Ca-pantothenate as ethyl pantothenate diacetate (1) and panthenol as the triacetate (2), Column : 2.0% NPG Sb on Anachrm ABS (110—120), Column temp: 230°



Fig. 6—Chromatogram of pyridoxol as the triacetate (1), Ca-pantothenate as ethyl pantotenate diacetate (2) and panthenol as the triacetate (3), on 2% NPG Sb.

(5 : 5 : 1) 용액으로 50°에서 반응시켜 얻는다.

위에 적은 방법들로써 얻은 pantothenic acid 유도체와 panthenol 유도체의 GLC 결과는 아래와 같다. (Fig. 4—6)

Fig. 4.5 및 6에서 나타난 바와 같이 이 두화합물의 분리는 아주 우수하며 또한 둘중의 어떤 liquid phase를 사용하여도 무방하나 이 방법의 제제분석에의 응용은 다른 수용성 vitamin들인 ascorlic acid, niacin 등의 영향, 다른 방해물질들의 제거에 대한 연구등 앞으로 해결되어야 할 문제가 많은 것으로 알려져 있다.

그러나 지금까지의 연구결과는 적당한 이화학적방법이 없는 pantothenic acid의 정량에 GLC를 이용하면 우수한 결과를 얻을 수 있으리라 기대되는 바이다.

**Menadions**—Menadione 제제의 분석은 산화환원반응을 이용한 적정법이 공정시험법으로 되어 있으나 1965년 이래 GLC를 이용한 방법들이<sup>37,38)</sup> 보고되어 있으며 복합 제제중에서의 분리 정량도 가능하여 졌다.

방법을 약술하면 제제를 잘 분쇄하여 ether로 추출하고 용매를 날려 보낸 다음 hexane 층에 녹여 아래의 조건으로 GLC를 행한다.

Column 6'×3mm I.D. pyrex glass column, 1% neopentylglycolsuccinate on gas chrom. Column temp: 135° isothermal, Detector temp: 200°, F.I.D., Injector temp: 215°

이상의 조건으로 실험한 결과는 아래와 같다 (Table V).

Table V—Comparison of method on vitamin K.

Declared potency	Found	
	NF	GLC
1mg/caps	1.10	1.02
1.34mg/tab	1.05	0.93
0.1mg/tab	0.1	0.1
5mg/tab	5.2	5.3
72mg/10ml	78.4	82.3
10mg/ml	11.4	11.3
5mg/ml	5.9	6.0
5mg/ml	5.5	5.6

Ref: J.AOAC 51, 1 (1968)

**Biotin**—Biotin의 분석은 microbiological method가 공정시험방법으로 되어 있으나 1969년 colorimetry를 이용하여 상당히 우수한 결과를 보고하고 있다.<sup>40)</sup> 또한 최근에 GLC를 이용하여 *d*-biotin의 trimethylsilyl 유도체로써 분석이 가능하여 졌으며 제제중에서도 좋은 결과를 나타내고 있다<sup>41)</sup> (Table VI).

실험조작은 시료를 methanol로 추출하여 trimethylsilyl agent로 B.S.A를 사용하였으며 기기조건은 아래와 같다.

Column: 4'×1/8" 2% OV-17 on chromosorb G (70—80), Column temp: 190° isothermol, Injector: 275°, Detector: 275° FID N<sub>2</sub> as carrier gas.

위의 조건으로 행한 GLC 결과는 아래와 같다. (Fig. 7)

이상으로 지금까지 GLC를 이용하여 vitamin 제제중의 tocopherols, vitamin D, ascorbic acid, niacin, pantothenic acid, pyridoxin, menadione, biotin 등의 분석방법들을 검토하고 그 결과를 현재 사용되고 있는 이화학적방법들과 비교하여 보았다. 최근에 GLC를 이용하는 분석방법들이 더욱 개발되고 또한 우리나라에서도 이 기기를 보유한 실험실이 점차 늘어나고 있는 실정으로 볼 때 GLC를 이용한 vitamin들의 분석이 더욱 많이 연구되고 보다



Table VI—Comparison of methods on biotin.

Amount declared(mg)	Found		
	GLC.	Microbiol.	Colorimetry
10	9.5	11.7	9.2
10	11.1	11.6	10.8
10	10.9	11.9	10.4
10	10.9	11.4	10.2
10	10.1	10.9	10.2
10	10.1	10.0	9.2
10	10.8	10.4	10.8
10	10.4	10.3	10.5
10	10.7	11.2	10.7

Ref: *J.Pharm. Sci.*, 59, 3 (1970)

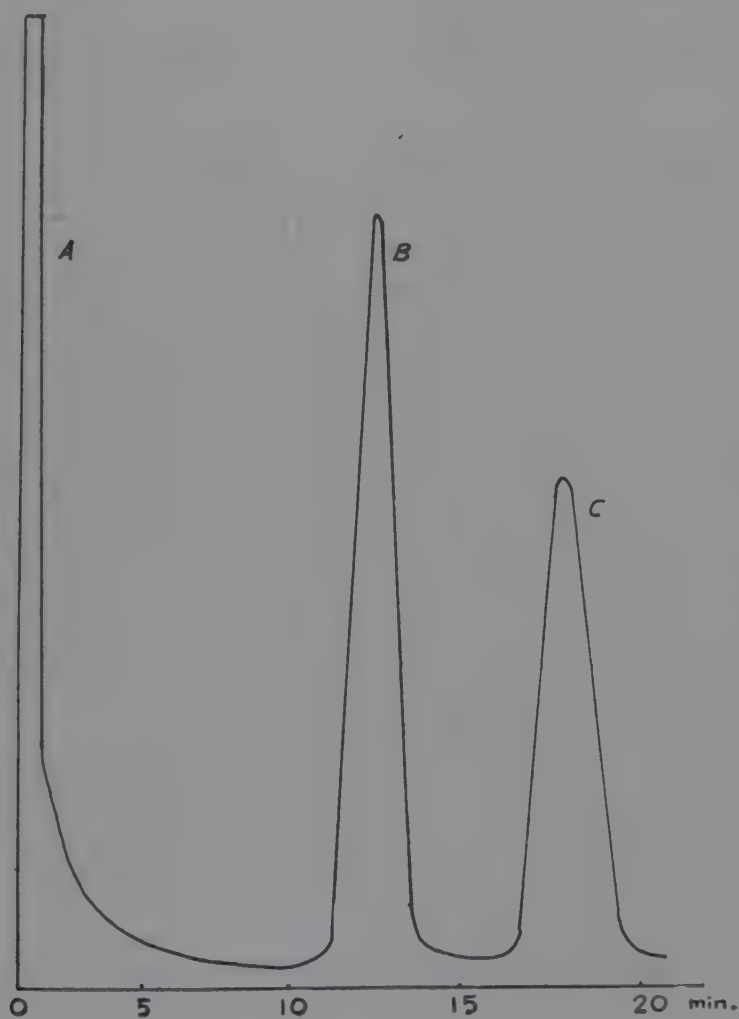


Fig. 7—Standard chromatogram showing relative retention times of biotin TMS derivative and internal standard  
Key: A: solvent, B: biotin TMS: and C: *n*-octacosane  
Column : 4'×1/8" 2% OV-17 on Chromosorb G(70—80) Column temp: 190° Injector: 275°, Detector: 275°  
FID N<sub>2</sub> as carrier gas

좋은 방법이 확립되면 모든 실험실에서 보다 신속하고 간편한 방법으로 정확한 결과를 얻을 수 있으리라 생각되며 앞으로 더욱 많은 연구가 이 분야에서 행하여 질 것으로 생각된다.

## REFERENCES

1. The Association of Vitamin Chemists, Inc., *Methods of Vitamin Assay*, 3rd Ed. Interscience Publishers, 1966
2. D. A. Libby and A. J. Sheppard, *J. AOAC*, **47**, 371 (1964)
3. H. C. Pillsbury, A. J. Sheppard and D. A. Libby, *Ibid.*, **50**, 809 (1967)
4. P. B. Bowman and W. E. West, *J. Pharm. Soc.*, **57**, 470 (1968)
5. A. J. Sheppard, W. D. Hubbard and A. R. Prosser, *Ibid.*, **59**, 3 (1969)
6. R. K. Baura and M. V. K. Rao, *Analyst*, **89**, 534 (1964)
7. R. K. Baura and M. V. K. Rao, *Ibid.*, **90**, 571 (1965)
8. A. W. Norman and H. F. Deluca, *Anal. Chem.*, **35**, 1247 (1963)
9. F. Said, M. K. Salah and P. Girgis, *Analyst*, **87**, 459 (1966)
10. F. J. Mulder, E. J. de Baries and K. Keuning, *J. Pharm. Weekblad*, **100**, 1457 (1965)
11. G. M. Shue, *J. AOAC*, **48**, 855 (1965)
12. H. G. Leeman and K. Stich, *Helv. Chim. Acta*, **45**, 1275 (1962)
13. L. T. Heaysman and E. R. Sawver, *Analyst*, **89**, 529 (1964)
14. G. Ponchon and F. X. Fellers, *J. Chromtog*, **35**, 53 (1968)
15. K. H. Hanewald, F. J. Mulder and K. J. Keuring, *J. Pharm. Sci.* **57**, 124 (1968)
16. J. Vessman and G. Ahlen, *Acta. Pharm. Suecica*, **1**, 209 (1964)
17. T. K. Murray, K. C. Day and E. Kodicek, *Biochem. J.*, **98**, 293 (1966)
18. T. K. Murray, P. Erdody and T. Panalaks, *J. AOAC*, **51**, 839 (1968)
19. P. P. Nair, C. Bucana, S. de Leon and D. A. Turner, *Anal. Chem.*, **37**, 631 (1965)
20. P. P. Nair and S. de Leon, *Arch. Biochem. Biophys.*, **128**, 663 (1968)
21. L. V. Avioli and S. W. Lee, *Anal. Biochem.*, **16**, 193 (1966)
22. A. J. Sheppard, D. E. Lacroix and A. R. Prosser, *J. AOAC*, **51**, 834 (1968)
23. P. W. Wilson, D. E. M. Lawson and E. Kodicek, *J. Chromatog.*, **39**, 75 (1969)
24. D. O. Edlund and J. R. Anfinson, *J. AOAC*, **53**, 287 (1970)
25. L. T. Sennello, F. A. Kummerow and C. J. Argoudelis, *J. Heterocycl. Chem.*, **4**, 295 (1967)
26. W. Richter, M. Vecchi, W. Vetter and W. Walther, *Helv. Chem. Acta*, **50**, 364 (1967)
27. W. Korytnyk, G. Fricke and B. Paul, *Anal. Biochem.*, **17**, 66 (1966)
28. M. Vecchi and K. Kaiser, *J. Chromatog.*, **26**, 22 (1967)
29. L. T. Sennello and C. J. Argoudelis, *Anal. Chem.*, **41**, 1 (1969)
30. A. R. Prosser and A. J. Sheppard, *Federation Proc.*, **25**, 669 (1966)
31. A. R. Prosser, A. J. Sheppard and D. A. Libby, *J. AOAC*, **50**, 1348 (1967)
32. T. Imanari and Z. Tamura, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, **15**, 867 (1967)
33. A. R. Prosser and A. J. Sheppard, *J. Pharm. Sci.*, **57**, 1004 (1968)
34. Y. Ohnishi, Z. Hori, and M. Makita, *Yakugaku Zasshi*, **87**, 747 (1967)
35. W. Stoffel, F. Chu and E. H. Ahrens, Jr., *Anal. Chem.*, **31**, 307 (1959)
36. A. R. Prosser and A. J. Sheppard, *J. Pharm. Sci.*, **58**, 718 (1969)



37. D. A. Libby and A. J. Sheppard, *J. AOAC*, **48**, 973 (1965)
38. H. C. Pillsbury, A. J. Sheppard and D. A. Libby, *J. AOAC*, **50**, 809 (1967)
39. W. D. Hubbard and A. J. Sheppard, *J. AOAC*, **51**, 15 (1968)
40. C. Plinton, F. P. Mahn, M. Hawrylyshyl, V. S. Venturella and B. Z. Senkowski, *J. Pharm. Sci.*, **58**, 875 (1969)
41. V. Viswanathan, F. P. Mahn, V. S. Venturella and B. Z. Senkowski, *J. Pharm. Sci.*, **59**, 400 (1970)

## 두가지 周波數變調方式의 相互比較

## (Mutual Comparison of Two Frequency Modulation System)

鄭 萬 永\* · 金 英 雄\*\*

(Chung, Man Yung and Kim, Young Woong)

## 要 約

從來부터 사용되어 오고 있는 Reactance 變調方式에 可變 Reactance 素子로 VVC Diode를 多段으로 사용한 位相變調方式과 水晶發振子와  $\lambda/4$  結合回路를 通하여 VVC Diode를 사용한 水晶周波數變調 方式을 簡單히 紹介하고 實用的인 觀點에서 FM 變調器로서의 諸般特性을 두가지 變調方式에서 相互比較하였다.

특히 VVC Diode를 사용한 Reactance 變調方式에 있어서 變調感度を 높이기 위하여 多段變調를 하였을 때의 發生하는 高調波歪에 關하여 詳細히 考察하여 본 結果 中心周波數의 安定도가  $-40^{\circ}\text{C}$ 까지의 넓은 溫度 範圍에 걸쳐서 要求될 때는 多段位相變調方式을 擇하여 變調도가 깊지 않는데서 遞倍하여서 所要의 偏移를 얻는 것이 좋다는 것을 確認하여서 이를 車輛用無電機에 實用化하였다.

한편 VVC Diode를 사용한 水晶周波數變調器는  $-20^{\circ}\text{C}$ 까지의 中心周波數 安定도를 要하나 變調感도가 높고 小型으로 有利하다는 點에서 攜帶用無電機에 實用化하여서 좋은 結果를 얻었다.

## Abstract

Reactance modulator composed of multi-stage phase modulator utilizing VVC diodes as variable reactance elements and an oscillator-modulator, utilizing a VVC diode as a tuning element, coupled to a crystal resonator through an artificial  $\lambda/4$  network are introduced and their characteristics as FM modulator are compared mutually from the practical view points.

Especially, to get high modulation sensitivity of reactance modulators using VVC diodes, making a multi-stage modulator was necessary.

The harmonic modulation distortion characteristics of multi-stage reactance modulator is analyzed in detail. Multi-stage reactance modulator is preferable to maintain sufficiently stable carrier frequency over the wide range of temperature and a mobile-transceiver was made through this method.

On the other hand, FM-Quartz oscillator using a VVC diode is suitable for handy-talkies because of its high modulation sensitivity and feasibilities for miniaturization and handy-talkies of good quality were made through this method.

## I. 序 論

周波數變調方式으로서 從前부터 사용되어 온 位相變

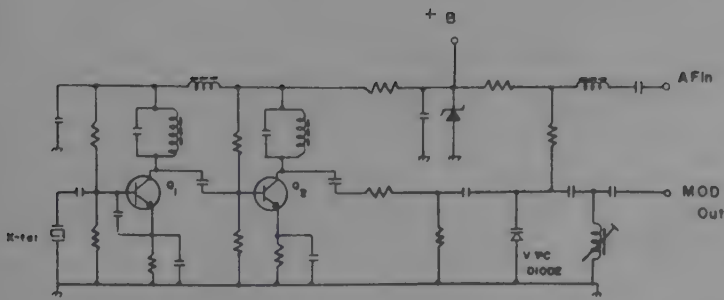
\* 正會員 KIST 副所長

\*\* 正會員 KIST 無線通信研究室

接受日字: 1974年 12月 13日

調에 依한 等價的周波數變調方式에서는 直線性이 良好한 部分이 약 0.4rad 라는 좁은 範圍에 制限되는 短點으로 多段의 周波數遞倍를 必要로 하였다. 그러나 近來에 半導體技術의 發展으로 高周波에서도 特性이 훌륭한 VVC Diode가 製造되고 있으므로 이를 使用하는 多段位相變調器를 흔히 볼 수 있게 되었다. 이렇게 位相變調器를 多段設置하여 特性을 改善한 方式과 水晶





<그림 1> 位相變調器의 基本回路

發振子와  $\lambda/4$  結合回路를 通하여 VVC Diode를 使用한 水晶周波數變調器에 依한 方式의 點短長을 比較하고자 한다.

## II. VVC Diode를 使用하는 位相變調器

位相變調器의 基本回路構成은 <그림 1>과 같이 되어 있다. 즉 水晶發振器의 出力에 緩衝增幅器를 設置하여 發振을 安定하게 한 후 緩衝增幅器의 出力端에 Inductance와 VVC Diode를 並列로 한 共振回路를 連結하고 VVC Diode의 直流 Bias 電壓에 重疊하여 變調倍數를 加한다. 이렇게 하여 VVC Diode의 接合容量이 變調信號에 따라 變化하고 이에 依하여 位相이 變化하게 되는데 이때 位相을  $\theta$ 로 놓으면 (1)式과 같이 表示된다. \*(1)

$$\theta = \tan^{-1} Q_0 \left( \frac{\Delta C}{C_0} \right) \dots \dots \dots (1)$$

但,  $Q_0$ .....同調回路의  $Q$

$\Delta C$ .....接合容量의 變化分

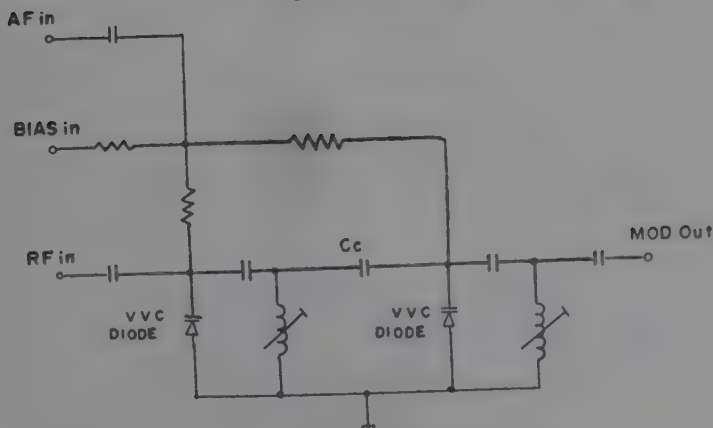
$C_0$ .....直流바이어스 點에서의 接合容量

<그림 2>에 보인 바와 같이 位相變調器를 二段接續하여 設置하였을 때의 位相角  $\theta$ 는 式 (2)와 같이 表示된다. \*(2)

$$\theta = \tan^{-1} \frac{2y}{1+b^2-y^2} \dots \dots \dots (2)$$

$$\text{但, } y = Q_0 \cdot \frac{\Delta C}{C}$$

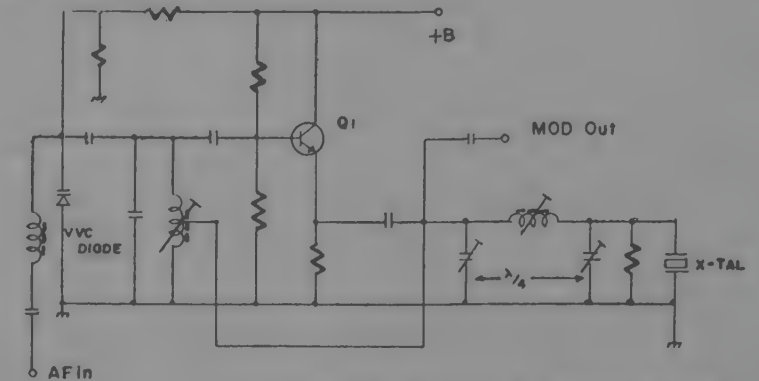
$$b = \frac{k}{k_c} \quad (k; \text{結合係數, } k_c; \text{臨界值})$$



<그림 2> 位相變調器를 二段接續한 回路

## III. VVC Diode를 使用한 水晶周波數變調器

水晶周波數變調器의 構成은 <그림 3>에 보이는 바와 같이 發振器의 同調回路에 VVC Diode를 使用한 Hartley 發振器이다. 이 發振器에서 VVC Diode의 接合容量의 變化에 따라 發振周波數가 變化하여 直接周波數變調가 이루어진다. 이때 中心周波數의 安定을 얻기 위하여 四分之一波長回路를 通하여 水晶振動子를 發振回路의 同調回路에 結合한다. 이렇게 함으로써 中心周波數의 安定도가 높은 直接周波數 變調方式을 達成할 수 있게 된다. 이때 角周波數偏移值  $\Delta\omega$ 는 式 (3)과 같이 表示된다. \*(3), \*(4)



<그림 3>  $\lambda/4$  結合回路를 通한 水晶周波數變調回路

$$\Delta\omega = \frac{\omega_0 \cdot \Delta C}{2(C_{j0} + K)} \dots \dots \dots (3)$$

但,  $C_{j0}$ ; 接合容量

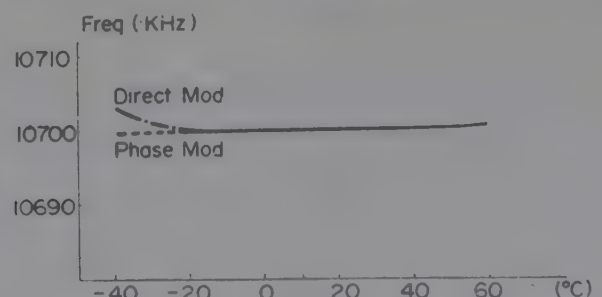
$$K = \frac{L_s}{Z_0^2} \begin{cases} Z_0; \text{四分之一波長回路의 特性 Impedance} \\ L_s; \text{水晶振動子의 直列 Inductance} \end{cases}$$

$\omega_0$ ; 中心角周波數

$\Delta C$ ; 接合容量의 變化分

## IV. 諸般特性의 相互比較

가. 溫度變化에 따르는 中心周波數의 安定度の 比較  
中心周波數의 安定度는 FM 變調器의 性能中에서 가장 重要한 것 中の 하나이다. 前述한 두가지 方式의 溫度變化에 따른 中心 周波數變化를 實測하여 본 結果는 <그림 4>에 보인 바와 같다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 兩者 모두 常溫範圍에서는 別다른 差異



<그림 4> 溫度變化에 따르는 두가지 FM 方式에서의 中心周波數變化

點을 나타내지 않지만  $0^{\circ}\text{C}$  以下에서부터 差異가 나타나기 始作하여  $-40^{\circ}\text{C}$ 에서는 相當한 差異를 볼 수 있다. 이러한 原因은 位相變調器의 境遇 周波數를 決定하는 要素로서 水晶振動子만이 關聯되지만 水晶周波數變調器의 境遇에는 水晶振動子の Impedance를 變換하여 發振同調回路에 結合해 주는 四分之一波長 回路의 溫度特性이 包含되기 때문에 이 變化가 그대로 中心周波數의 變化로 나타난다. 故라서 四分之一波長回路의 溫度特性을 改善하는 것이 中心周波數의 安定度를 改善하는 길이라고 하겠다.

따라서  $-20^{\circ}\text{C}$  以下の 低溫에서 中心周波數의 安定度가 重要視되는 境遇에는 位相變調器를 選擇하는 것이 손쉬운 方法이라고 하겠다.

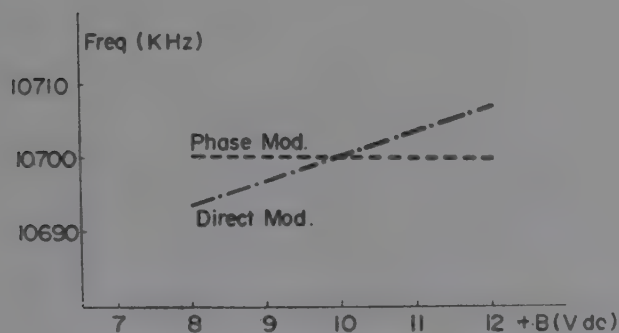
나. 電源電壓의 變動에 따르는 中心周波數의 變化의 比較

電源電壓의 變動에 依한 中心周波數의 變化를 實測하여 본 結果는 <그림 5>에 보이는 바와 같다.

直接變調方式의 境遇가 많은 中心周波數의 變化를 나타내고 있다. 이러한 原因은 電源電壓이 變動하면 發振段變調回에서 VVC Diode에 印加한 直流 Bias 電壓이 變化하고 따라서 接合容量이 變化하여 發振周波數가 變化하기 때문이다.

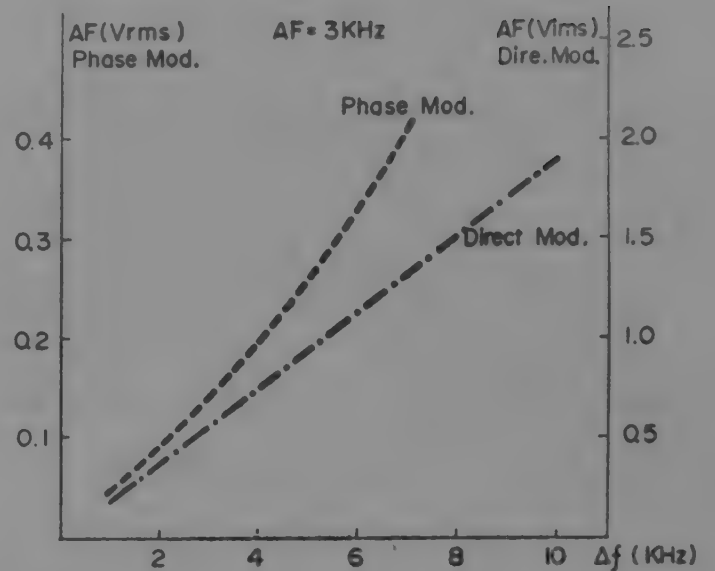
따라서 VVC Diode의 Bias 電壓을 定電壓 다이오드를 써서 安定化함으로서 中心周波數를 安定化할 수 있으므로 別로 큰 問題가 될 수는 없다.

다. 變調直線性의 相互比較



<그림 5> 電源電壓變動에 따른 周波數變化

變調直線性의 比較에 있어서는 水晶周波數 變調方式과 位相變調方式을 比較하였고 다시 位相變調方式에서 位相變調器를 一段, 二段, 四段까지 設置하여 본 境遇를 比較하였다. 두가지 方式의 實測值에 依한 相互比較는 <그림 6>에 보이는 바와 같다. 즉 直接變調의 水晶周波數變調方式이 더 큰 周波數偏移量의 範圍까지 良好한 特性을 보이고 있다. 그러나 位相變調方式의 境遇 直線性이 좁은 範圍에서만 良好하다. 그러나 後續하는

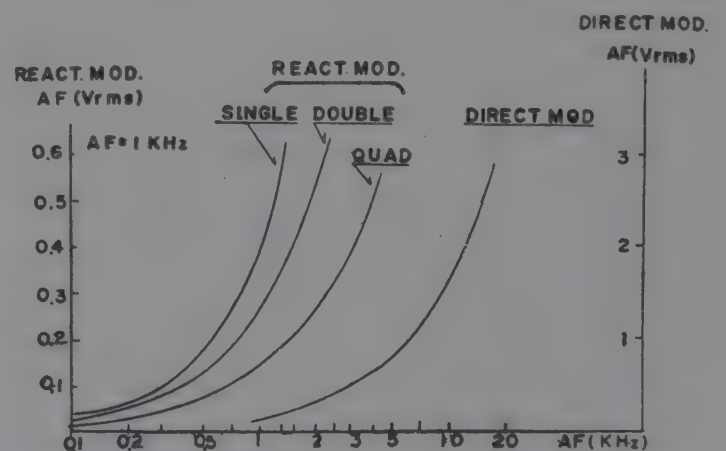


<그림 6> 變調直線性

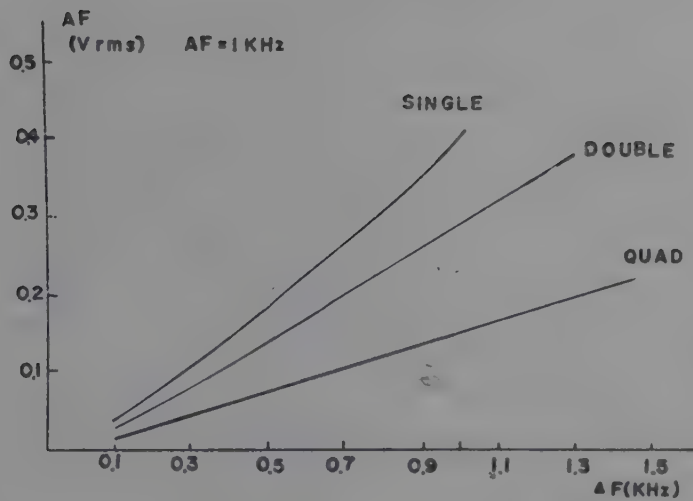
周波數逡倍에 依하여 周波數偏移量을 增加할 수 있어서 實用的인 面에서 不便은 없다고 하겠다. 한편 位相變調器의 段數에 따른 變調感度の 實測值에 依한 相互比較는 <그림 7>과 같다. 位相變調器의 段數가 增加함에 따라 感度が 좋아진다. 또한 直線性에 있어서도 <그림 8>에서 보이는 바와 같이 別差가 없이 되어 있다. 이러한 現象이 나타나는 理由로서는 VVC Diode의 直流 Bias 電壓에 比하여 變調信號가 相當히 작아서 Diode의 容量—電壓曲線의 非直線性이 뚜렷이 나타나지 못한 때문인 것으로 볼 수 있겠다.

라. 變調歪의 相互比較

變調歪의 相互比較는 두가지 變調方式의 特性中에서 相當히 重要한 問題點이라고 할 수 있겠다. 이 特性의

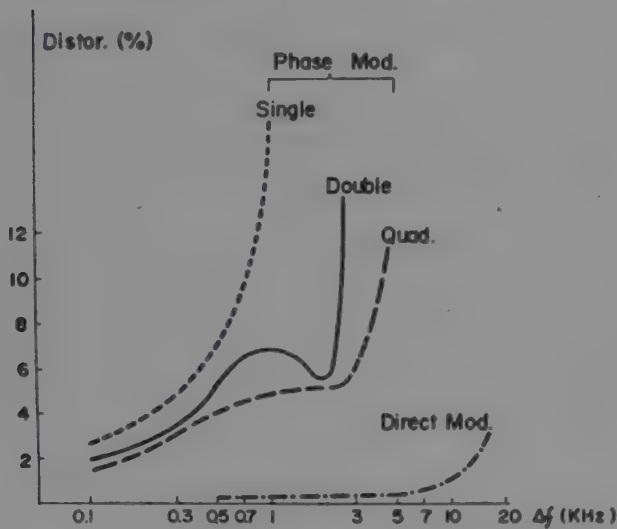


<그림 7> 變調感度の 比較



<그림 8> 位相變調器의 段數에 따른 直線性的 比較

實測值에 依한 相互比較는 <그림 9>와 같다. 즉 水晶周波數變調方式이 位相變調方式에 比하여 아주 優秀한 特性을 나타내고 있다. 따라서 位相變調方式에서는 이와 같은 短點을 改善하기 爲하여 位相變調器를 여러 段 設置하고 또한 VVC Diode의 Bias 電壓을 各各調整할 수 있게 하여 變調歪를 最小로 할 수 있지만 水晶周波數變調方式과 같이 큰 周波數偏移를 적은 歪로

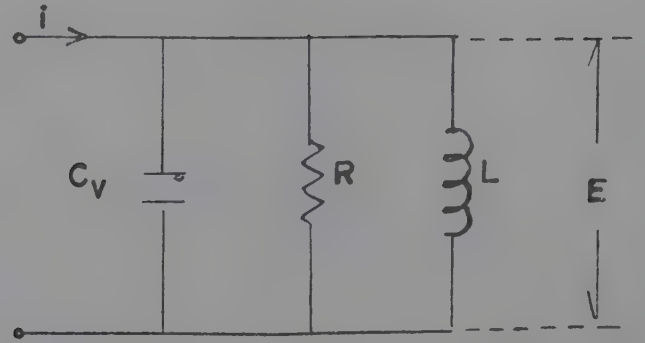


<그림 9> 變調歪 特性

서 얻는 것은 不可能하다. <그림 9>에서 볼 수 있는 바와 같이 位相變調方式의 變調歪曲線에서 Dip이 나타나는 것에 對하여 그 原因을 다음 節에서 더 詳細히 分析해 보기로 한다.

### V. 位相變調方式의 變調에關한 考察

<그림 10>과 같은 位相變調器의 等價回路에서 角偏移量  $\theta$ 는 다음과 같이 생각할 수 있다.



<그림 10> 位相變調器의 等價回路

그림에서  $C_V$ 는 VVC Diode의 容量인데 다음과 같은 式으로 表示된다.

$$C = K(\phi + V)^{-n} \quad (4)$$

但,  $\phi$ ; 接觸電位差

$V$ ; 逆方向印加電壓

$K$ ; Diode의 接合面積과 不純物濃度, 誘電率의 함수.

따라서 直流 Bias 만이 印加되었을 때의 接合容量을  $C_{V_0}$ 라고 하면,

$$C_{V_0} = K(\phi + V_0)^{-n} \quad (5)$$

$V_0$  以外의 電壓值에 對한 容量을  $C_V$ 로 하면,

$$C_V = K(\phi + V)^{-n} \quad (6)$$

따라서,

$$C_V = C_{V_0} \left( \frac{\phi + V}{\phi + V_0} \right)^{-n} \quad (7)$$

$$\text{이 때 } V = V_0 + V_{sig} \quad (8)$$

로하 면,

$$\begin{aligned} C_V &= C_{V_0} \left( 1 + \frac{V_{sig}}{\phi + V_0} \right)^{-n} \\ &= C_{V_0} (1 + x)^{-n} \end{aligned} \quad (9)$$

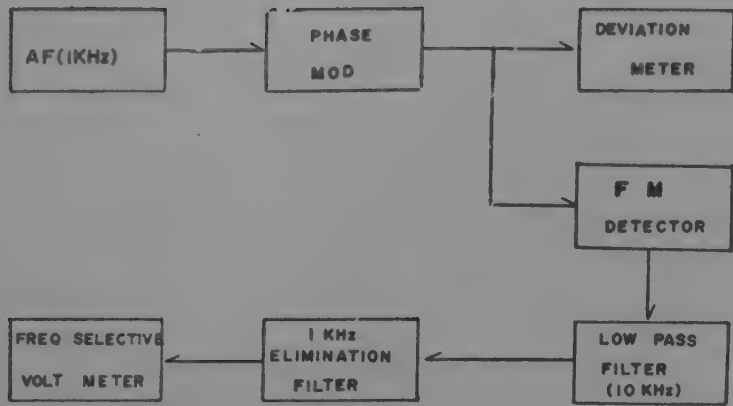
$C_V$ 를 級數로 展開하면,

$$\begin{aligned} C_V &= C_{V_0} \left\{ 1 - nx + \frac{n(n+1)}{2!} x^2 - \frac{n(n+1)(n+2)}{3!} x^3 + \dots \right\} \\ &= C_{V_0} \{ 1 - a_1 x + a_2 x^2 - a_3 x^3 + \dots \} \end{aligned} \quad (10)$$

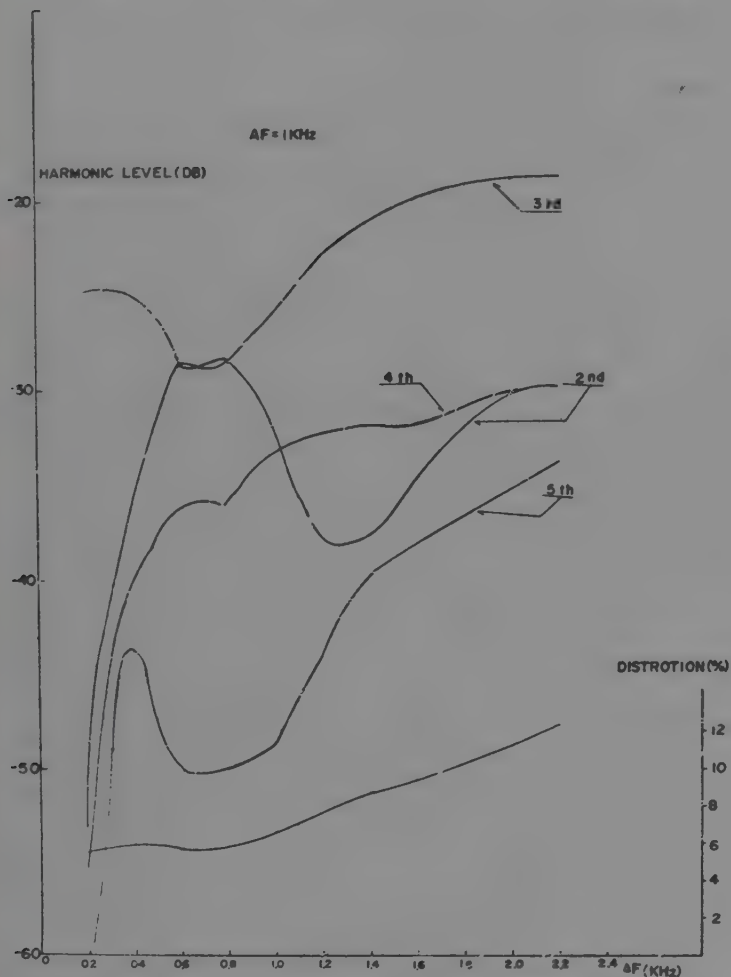
따라서 <그림 10>의 等價回路에서

$$\begin{aligned} Y &= \frac{1}{R} + j\omega_0 C_{V_0} \{ 1 - a_1 x + a_2 x^2 - a_3 x^3 + \dots \} + \frac{1}{j\omega_0 L} \\ &= \frac{1}{R} + j\omega_0 C_{V_0} \{ -a_1 x + a_2 x^2 - a_3 x^3 + \dots \} \\ &= \frac{1}{R} \{ 1 + jQ \{ -a_1 x + a_2 x^2 - a_3 x^3 + \dots \} \} \end{aligned} \quad (11)$$





<그림 11> 高調波歪 測定을 爲한 計器 結線圖



<그림 12> 位相變調器 二段의 高調波歪 特性

따라서 角變位  $\theta$ 는

$$\theta = \tan^{-1} Q \{-a_1 x + a_2 x^2 - a_3 x^3 + \dots\} \quad (12)$$

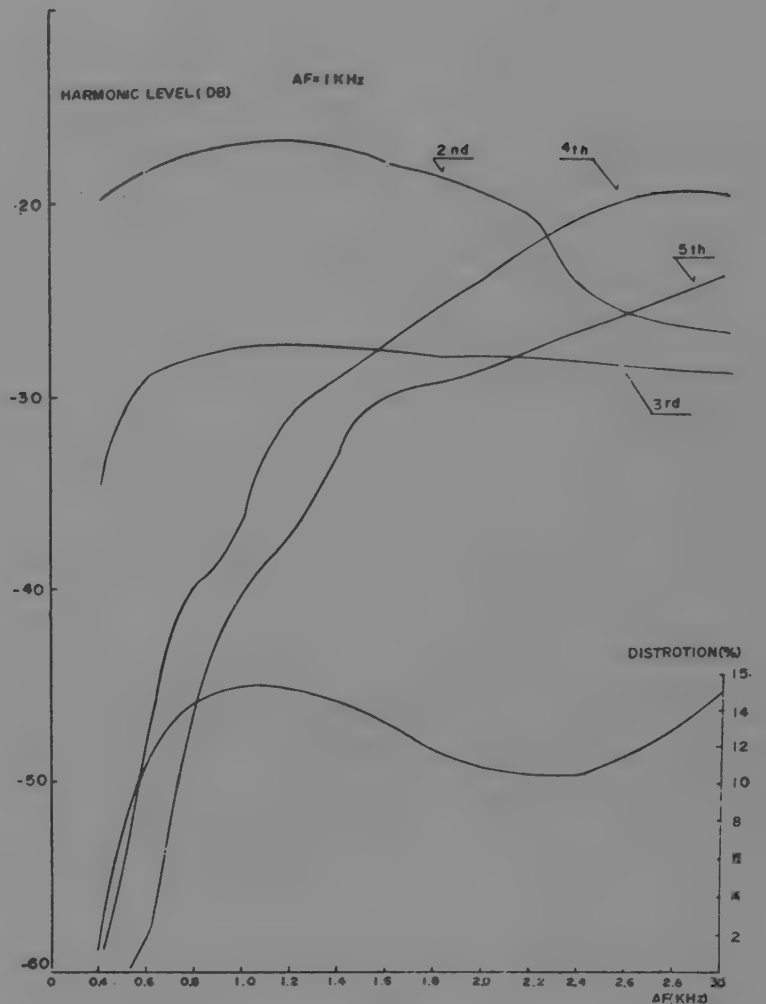
위 식에서 便宜上  $x^2$  項 以上을 버리고 級數展開하여

$$\theta = A_1 x + A_2 x^2 + A_3 x^3 + \dots \quad (13)$$

을 얻을 수 있다. 이때  $A_1, A_2, A_3, \neq 0$ 이다. 따라서 角變位量에는 變調信號  $x$ 의 二乘項三乘項 等 高調波項이 包含되어 있다.

이것을 實驗的으로 確認하기 위하여 <그림 11>과 같은 方式으로 一段의 基本回路에 對하여 測定하여 본 結果가 <그림 12>와 같다. 다시 位相變調器를 二段 設置하였을 때에도 같은 測定을 하여 그 結果를 <그림 13>에 보였다.

이상 <그림 12>와 <그림 13>에서 볼 수 있는 바



<그림 13> 位相變調器段의 高調波歪 特性

와 같이 二乘項以上이 存在하는 것은 VVC Diode의 電壓-容量 變化曲線의 Exponent가 一般的으로 1이 아니기 때문이다.

그리고 二段以上の 接續에서는 第3高調波 成分으로 Dip點이 나타나며 더 깊은 變調度에서는 第4,5高調波成分이 優勢하게 되어서 다시 歪率은 크게 되는데 이것은 使用하는 다이오드의 特性이 各各 다르기 때문에 나타나는 현상으로 본다.

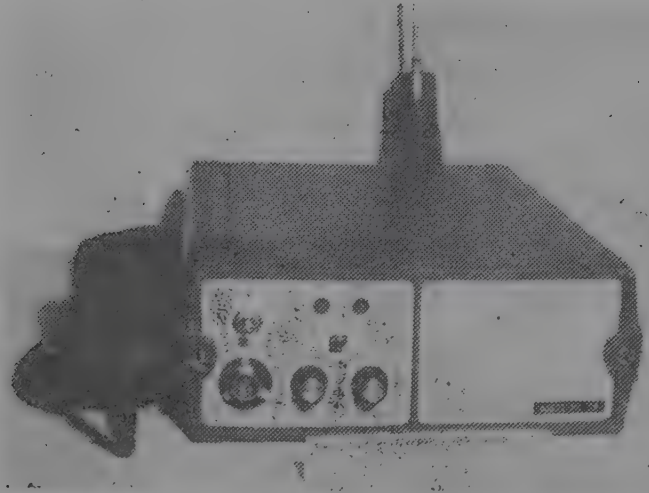
#### IV. 結 論

以上에서 VVC 다이오드를 使用한 Reactance 變調方式과 水晶周波數 變調方式의 相互比較를 하였고 특히 位相變調方式의 變調歪成分에 관한 考察의 結果 周波數偏移가 크고 變調歪가 적은 特性이 要求되는 目的에는 水晶周波數變調方式이 適合하고 周波數偏移가 적고 中心周波數의 安定度가 크게 問題되는 경우는 位相變調方式이 適合하다고 할 수 있다.

따라서 寫眞 1과 같은 小型으로 携帶하기에 편리한 無電機에는 前者를 車輛用으로 小型을 要하지 않고 넓은 使用溫度範圍를 要할 때는 寫眞 2와 같이 後者를 各各의 特性에 따라서 別途로 實用化하여 본 結果 좋은 特性을 얻을 수 있었다.



寫眞 1. 水晶周波數器를 사용한 小型携帶用無電機



寫眞 2. 4段位相變調方式을 사용한 60W型  
全固體化된 車輛用 無電機

#### 參 考 文 獻

- 1) 鄭萬永, 盧弘晁: “實用無線工學” 問 1—216, (文運堂), 1966.

- 2) K. Aoyagi, O. Abe; “On the Analysis and Design of Phase-Modulation Circuits with Reactance-Tube”  
Technology Reports of the Osaka Univ.  
Vol. 1. No. 17, 1958.
- 3) 鄭萬永, 金英雄: “VVC 다이오드를 사용한 새로운 변조기” KIEE 6(4), 1969.
- 4) 鄭萬永, 金英雄: “VVC 다이오드를 사용한 水晶周波數變調器” KIEE 8(5), 1971.

## EPR Studies of $\text{Mn}^{2+}$ Ions Associated with Vacancies in the Next-Nearest-Cation Sites in $\text{AgCl}^*$

Wun Jung<sup>+</sup>

*Department of Physics, University of North Carolina  
Chapel Hill, North Carolina 27514, U.S.A.*

*and*

*Korea Institute of Science and Technology, Seoul, Korea*

(Received July 25, 1973)

As part of an effort to understand the interaction between  $\text{Ag}^+$  vacancies and divalent impurity ions in  $\text{AgCl}$  crystals, the EPR spectra of  $\text{AgCl}:\text{Mn}^{2+}$  have been reexamined in the light of the recent ionic thermal current (ITC) experimental data. Measurements were made with an X-band Varian spectrometer in the temperature range of 77 to 300°K. From the anisotropy of the EPR spectrum, it is shown conclusively that the dominant part of the spectrum arises from the  $\text{Mn}^{2+}$  ions associated with the vacancy in the next-nearest-cation site (type  $\text{III}_2$  complex according to Watkins' designation). Spin Hamiltonian parameters are  $g=2.0004\pm0.0002$ ,  $A=(-79.5\pm0.1)\times10^{-4}\text{cm}^{-1}$ , and  $D=(-117.6\pm0.1)\times10^{-4}\text{cm}^{-1}$  at 77°K. The cubic field splitting parameter  $a$  was estimated to be +2.0 gauss. From the temperature dependence of the intensity of type  $\text{III}_2$  spectrum relative to that of isolated  $\text{Mn}^{2+}$  ions, the binding energy of the vacancy for the next-nearest-cation site of the  $\text{Mn}^{2+}$  ion was estimated to be  $0.46\pm0.04$  eV. In addition, unaccounted weaker lines (about 30% of type  $\text{III}_2$  spectrum) are tentatively attributed to type  $\text{III}_1$  spectrum. The parameters  $g=1.9904\pm0.0010$ ,  $A=-79.5\times10^{-4}$ ,  $D=(+54.6\pm0.2)\times10^{-4}$ , and  $E=(+31.2\pm0.2)\times10^{-4}\text{cm}^{-1}$  account for the visible part of the spectrum. The assignment of the lines is consistent with the interpretation of ITC data on  $\text{AgCl}:\text{Mn}^{2+}$ .

### I. INTRODUCTION

In the past, electron paramagnetic resonance (EPR) studies of transition metal

ion  $\text{Mn}^{2+}$  impurities in alkali halide<sup>(1,2)</sup> and silver halide crystals<sup>(3-5)</sup> contributed a great deal toward the understanding of the interaction between a divalent impurity ion and a cation vacancy. In the case

\* Work performed at UNC during the leave of absence from KIST, and supported by the Materials Research Center, University of North Carolina, under contract DAHC-15-67-C-0223 with the Advanced Research Projects Agency, U.S.A.

<sup>+</sup> Present Address: Korea Institute of Science and Technology, Seoul, Korea.



of NaCl, the manganese impurity ion has been shown to enter the lattice substitutionally as  $\text{Mn}^{2+}$ . At room temperature and below,  $\text{Na}^+$  ion vacancies are distributed between the nearest-cation site (type  $\text{III}_1$  complex according to Watkins' designation) and the next-nearest-cation site (type  $\text{III}_2$  complex). (See Fig. 1.) The normal octahedral symmetry of the crystal-line field at the impurity ion is distorted by the associated vacancy and the overall symmetry axis lies along the face diagonal and the cubic axis direction, respectively, for the two cases. Recently, Hofer and Sharma<sup>[6]</sup> attempted a theoretical calculation of zero-field splitting parameters  $D$  and  $E$  based on the point-charge and overlap effects due to the distortion of the lattice around the impurity ion. Their values are smaller than the experimental values but agree in sign.

In interpreting the result of ionic thermal current (ITC) experiments on NaCl in which the relaxation of the net electric dipole moment of the divalent impurity ion-vacancy complexes were examined, Dreyfus<sup>[7]</sup> predicted two relaxation modes, and hence, the relative stability of the two types of complexes. He concluded that if the ratio of the ionic radii of the impurity ion and the host cation is greater or smaller than 0.75, the relaxation through one of the two of the nearest-neighbor (n.n.) and the next-nearest-neighbor (n.n.n.) mode would dominate.

In contrast to the case of  $\text{NaCl}:\text{Mn}^{2+}$ , the EPR spectrum of  $\text{Mn}^{2+}$  in AgCl shows that at room temperature the ion is completely dissociated with vacancy and the spectrum arising from the  $\text{Mn}^{2+}$ -vacancy complex becomes dominant near 77°K. Moreover, the interpretations of EPR

spectrum in terms of the two types of complexes were contradictory. Grossberg<sup>[3]</sup> concluded that the vacancies are bound only in the next-nearest-cation site, whereas Schneider and Sircar<sup>[4]</sup> took the opposite view. More recent Daehler's result<sup>[5]</sup> supported the finding of Grossberg. On the other hand, the recent ITC measurements on  $\text{AgCl}:\text{Mn}^{2+}$  by Klein and Slifkin<sup>[8]</sup> indicate the comparable contributions from both types of complexes.

In the light of the disagreement among the interpretations of EPR studies and ITC experiments, the EPR spectrum of  $\text{AgCl}:\text{Mn}^{2+}$  has been reexamined in the present work. From the anisotropy of the EPR spectra it will be shown conclusively that the dominant part of the spectrum is of type  $\text{III}_2$ , as in the case of  $\text{AgCl}:\text{V}^{2+}$  discussed by Cheema and Smith<sup>[9]</sup>. The sign of  $D$  in  $\text{AgCl}:\text{Mn}^{2+}$  turns out to be opposite to that in  $\text{NaCl}:\text{Mn}^{2+}$ . From the temperature dependence of the intensity of type  $\text{III}_2$  spectrum the binding energy of the vacancy for the next-nearest-cation site was determined. In addition, unaccounted weaker lines (about 30% of type  $\text{III}_2$  spectrum) has been tentatively attributed to type  $\text{III}_1$  spectrum. The assignment is consistent with Klein and Slifkin's interpretation of their ITC data. However, the argument in terms of the ratio of ionic radii does not apply to Cheema and Smith's result on  $\text{AgCl}:\text{V}^{2+}$ .

## II. ANISOTROPY OF EPR SPECTRUM

The effect of distortion of the lattice around the  $S$ -state  $\text{Mn}^{2+}$  ion ( $S=5/2$ ,  $I=5/2$ ) due to the association with cation vacancy as depicted in Fig. 1 can be described by including a zero-field splitting terms in the

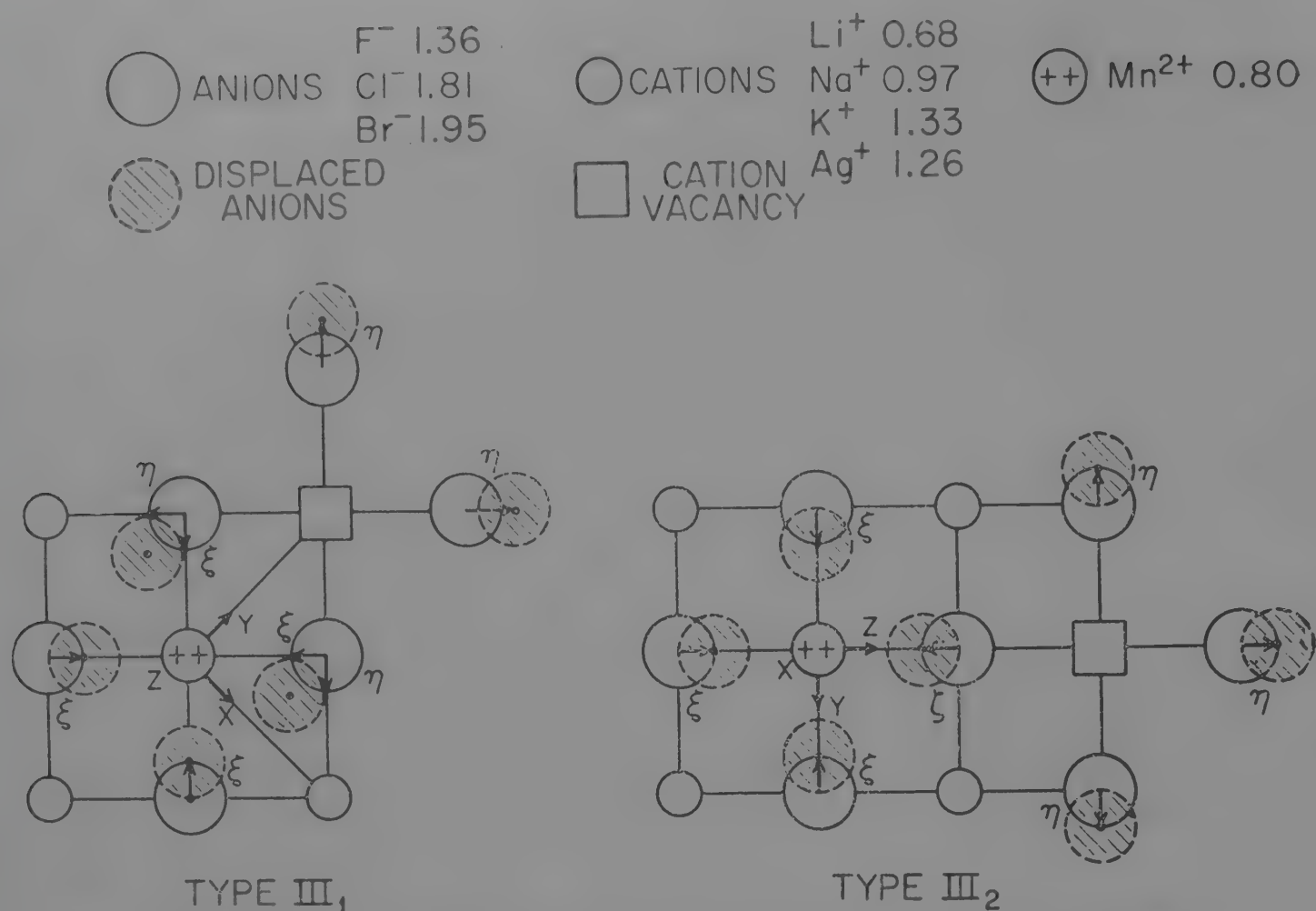


Fig. 1. The  $Mn^{2+}$  ions associated with vacancies in the nearest-cation site (type III<sub>1</sub>) and the next-nearest-cation site (type III<sub>2</sub>). The numbers are the ionic radii of various anions and cations.

spin Hamiltonian:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_S = & g\beta\vec{H}\cdot\vec{S} + \vec{S}\cdot\vec{D}\cdot\vec{S} + A\vec{S}\cdot\vec{I} \\ & - g_N\beta_N\vec{H}\cdot\vec{I} + \vec{I}\cdot\vec{P}\cdot\vec{I} \end{aligned} \quad (1)$$

The last two nuclear terms can safely be neglected in most cases. Among several

expressions, perhaps the most convenient expression to describe the orientation dependence of the position of the allowed transitions ( $\Delta M = \pm 1, \Delta m = 0$ ) is the one derived by Morigaki, Fujimoto, and Ito:<sup>[1]</sup>

$$\begin{aligned} g\beta H = & h\nu - \frac{2M+1}{2} [D(3\cos^2\theta - 1) + 3E\cos 2\varphi \sin^2\theta] \\ & - \frac{1}{2h\nu} [(D - E\cos 2\varphi)^2 \sin^2\theta \cos^2\theta + E^2 \sin^2\theta \sin^2 2\varphi] \cdot \\ & [24M(M+1) - 4S(S+1) + 9] \\ & - \frac{1}{8h\nu} \{ [D\sin^2\theta + E\cos^2\varphi(1 + \cos^2\theta)]^2 \\ & + 4E^2\cos^2\theta \sin^2 2\varphi \} [2S(S+1) - 6M(M+1) - 3] \\ & - Am - \frac{A^2}{2h\nu} [I(I+1) - m^2 + m(2M+1)] \end{aligned}$$

for  $M \rightarrow M+1$  transitions,

where  $\theta$  and  $\varphi$  are the polar and azimuthal angles, respectively, of the external magnetic field  $H$  with respect to the principal axes of tensor  $D$ , and  $D = \frac{3}{2}D_{zz}$ ,  $E = \frac{1}{2}(D_{xx} - D_{yy})$ , and  $A$ , are in the unit of gauss. Thus,  $\theta$  and  $\varphi$  for the three

principal directions, for example, are given by

For (110) Symmetry (Spectrum III<sub>1</sub>)

	$\theta$	$\varphi$	Abundance
[100]	45°	0°	4
	90°	90°	2

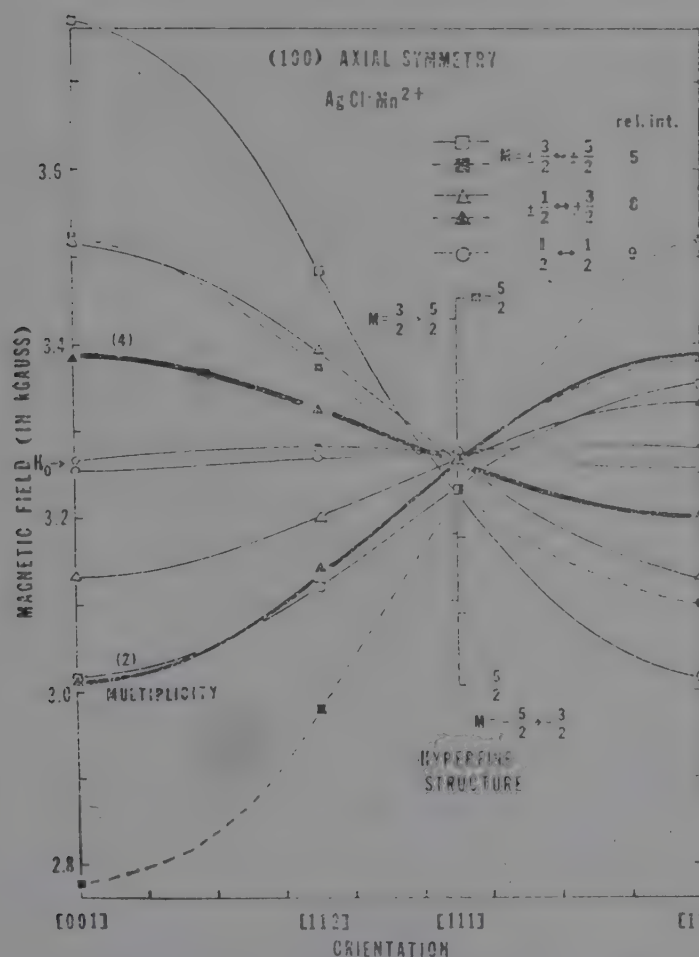
[111]	35.27°	90°	3
	90°	35.27°	3
[110]	0°	0°	1
	90°	0°	1
	60°	54.73°	4

For (100) Symmetry (Spectrum III <sub>2</sub> )			
	$\theta$	$\phi$	Abundance
[100]	0°	45°	2
	90°	0°, 90°	4
[111]	54.73°	±45°	6
[110]	45°	0°, 90°	4
	90°	45°	2

The above conventional approach requires the knowledge on the symmetry axes of the system beforehand. The alternative method is to treat the  $D$ -tensor in the laboratory coordinate system.<sup>[10]</sup>

$$\vec{S} \cdot \vec{D} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} (\text{tr} D) (S^2 - S_z^2) + D_{zz} \left( \frac{3}{2} S_z^2 - \frac{1}{2} S^2 \right) \quad (\Delta M = 0)$$



$$\begin{aligned} & + \frac{1}{2} (D_{zz} - iD_{zy}) (S_z S_+ + S_+ S_z) \\ & + \frac{1}{2} (D_{zz} + iD_{zy}) (S_z S_- + S_- S_z) \quad (\Delta M = \pm 1) \\ & + \frac{1}{4} (D_{xx} - D_{yy} - 2iD_{xy}) S_+^2 \\ & + \frac{1}{4} (D_{xx} - D_{yy} + 2iD_{xy}) S_-^2, \quad (\Delta M = \pm 2) \end{aligned}$$

with  $S_+ = (S_x + iS_y)$ ,  $S_- = (S_x - iS_y)$ , and  $D_{ij} = D_{ji}$ .

Setting  $\text{tr} D = \sum_i D_{ii}$  equal to zero,  $D_e = k \cdot$

$D \cdot k (\vec{H} || k)$  and  $\text{tr} D^2 = \sum_{i,j} D_{ij}^2$ , the position

for the transition  $M \rightarrow M+1$  is given by

$$\begin{aligned} h\nu_{Mm} &= E_{M+1m} - E_{Mm} \\ &= g\beta H + \frac{3}{2} (2M+1) D_e \\ &+ \frac{1}{4g\beta H} [2S(S+1) - 6M(M+1) - 3] \text{tr} D^2 \\ &- \frac{1}{g\beta H} [3S(S+1) - 15M(M+1) - 6] \vec{k} \cdot \vec{D}^2 \cdot \vec{k} \\ &+ \frac{1}{8g\beta H} [18S(S+1) - 102M(M+1) - 39] D_e^2 \end{aligned}$$

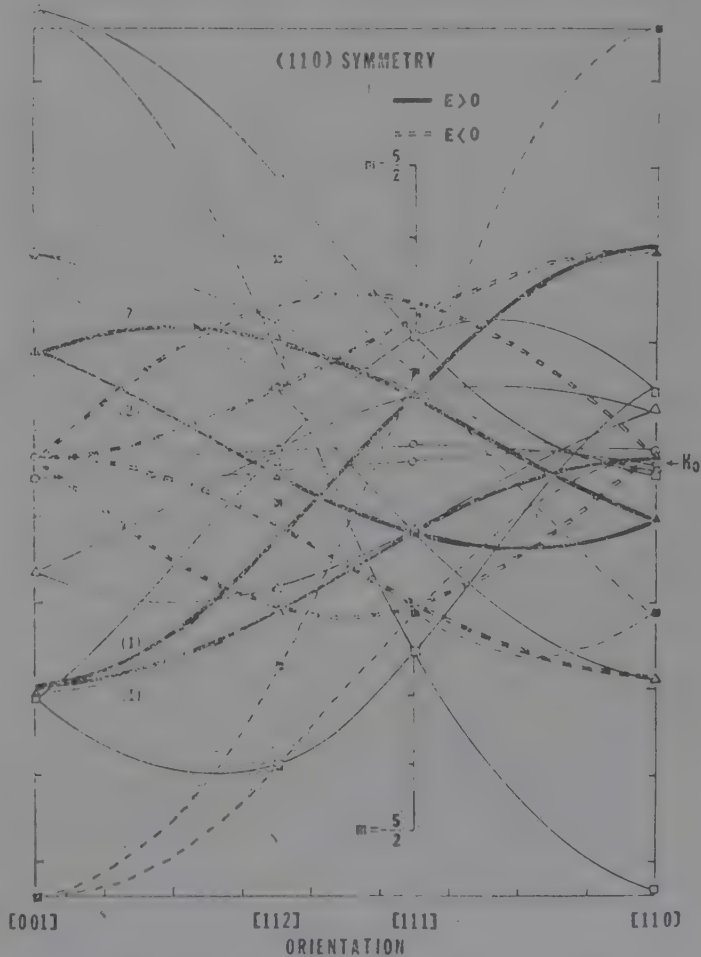


Fig. 2. The expected anisotropy of EPR fine structure for type III<sub>2</sub> and type III<sub>1</sub> complexes. The parameters used are typical values observed in  $\text{AgCl}:\text{Mn}^{2+}$ . The hyperfine splitting is shown only in the  $\langle 111 \rangle$  direction.



$$+Am + \frac{A^2}{2g\beta H} [I(I+1) - m^2 + m(2M+1)],$$

$$D_{xx} = \frac{2}{3}D, \quad D_{xx} = E - \frac{1}{3}D,$$

$$D_{yy} = -E - \frac{1}{3}D.$$

In this method, assumption on the symmetry axes is not required. Instead, the principal axes of the  $D$ -tensor are determined from the observed anisotropy of the spectrum.

The expected anisotropy of Spectrum III<sub>1</sub> and Spectrum III<sub>2</sub> for the typical experimental parameters in AgCl:Mn<sup>2+</sup> is shown in Fig. 2. To save the clutter, the contribution from the hyperfine constant  $A$  is shown only in the  $\langle 111 \rangle$  direction. Notice that the spectrum along a  $\langle 001 \rangle$  direction can be analyzed equally well under assumption of either type of symmetry. Thus the complete analysis of entire anisotropy of the spectrum is needed to ascertain the symmetry axes of the system conclusively. The spectra along  $\langle 111 \rangle$  and  $\langle 110 \rangle$  directions, in particular, are sufficient to differentiate the two cases. The rapid convergence of spectra III<sub>2</sub> in the  $\langle 111 \rangle$  direction also makes the  $\langle 111 \rangle$  direction the easiest orientation to separate the mixture of the two types of the complexes.

In addition to the zero-field splitting term, a small cubic field splitting term

$$H_{\text{cubic}} = \frac{a}{6} [S_x^4 + S_y^4 + S_z^4 - \frac{1}{5}S(S+1)(3S^2-1)]$$

gives rise to additional shift in the magnetic field to complicate the analysis of the spectrum:<sup>[11]</sup>

$$\Delta H_{\text{cubic}} = \mp 2pa \quad \text{for } M = \pm \frac{5}{2} \text{ to } \pm \frac{3}{2} \\ = \pm \frac{5}{2}pa \quad \pm \frac{3}{2} \text{ to } \pm \frac{1}{2}$$

$$= 0 \quad -\frac{1}{2} \text{ to } \frac{1}{2}$$

where  $p = 1 - 5\varphi$ ,  $\varphi = l^2m^2 + m^2n^2 + n^2l^2$ , and  $(l, m, n)$  is the directional cosines of the external magnetic field with respect to the cubic axis of the crystal. Again the parameter  $a$  is expressed in the unit of gauss.

### III. EXPERIMENTAL PROCEDURE

The AgCl:Mn<sup>2+</sup> crystals were grown in this laboratory. The concentration of Mn<sup>2+</sup> was estimated to be 20 to 40 ppm from the room temperature ionic conductivity of  $6.16 \times 10^{-8} (\text{ohm-cm})^{-1}$ . The crystal was oriented by the back-reflection x-ray method and mounted on a quartz sample rod with a  $\langle 110 \rangle$  axes vertical to allow the rotation of the crystal in a  $\langle 110 \rangle$  plane.

A Varian variable temperature assembly was used along with an X-band Varian EPR spectrometer for the temperature dependence studies. For 77°K runs, the crystal was immersed in liquid nitrogen in the dewar.

The microwave frequency was measured by counting the frequency of a transfer oscillator whose 24th to 25th harmonics were phase-locked to the klystron frequency. As the magnetic field was calibrated with a proton NMR probe whose frequency was counted with the same electronic counter, the ratio of the microwave frequency to the magnetic field should be free from any systematic instrumental error up to five significant figures. The main sources of experimental errors were the excessive overlapping of typically 60 lines, relatively large linewidth, and the interpolation of the magnetic field between

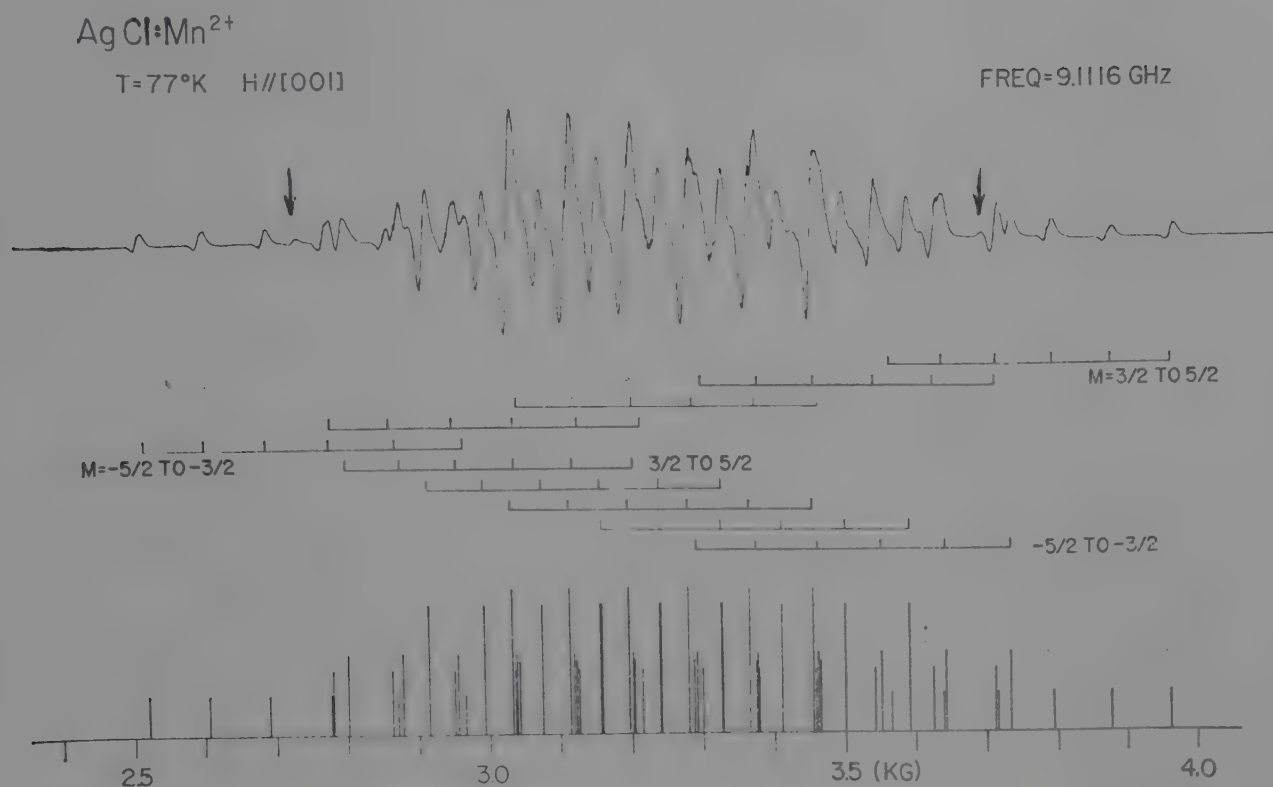


Fig. 3. EPR spectrum of  $\text{Mn}^{2+}$  in AgCl at  $77^\circ\text{K}$  with  $H$  parallel to  $\langle 001 \rangle$  direction. The lower part represents the fit of the observed spectrum with  $g=2.0004$ ,  $a=-79.49 \times 10^{-4}\text{cm}^{-1}$ , and  $D=-117.58 \times 10^{-4}\text{cm}^{-1}$ . The cubic field splitting parameter  $a$  was estimated to be  $+2.0$  gauss but is not included. The arrows point to the visible part of an additional spectrum.

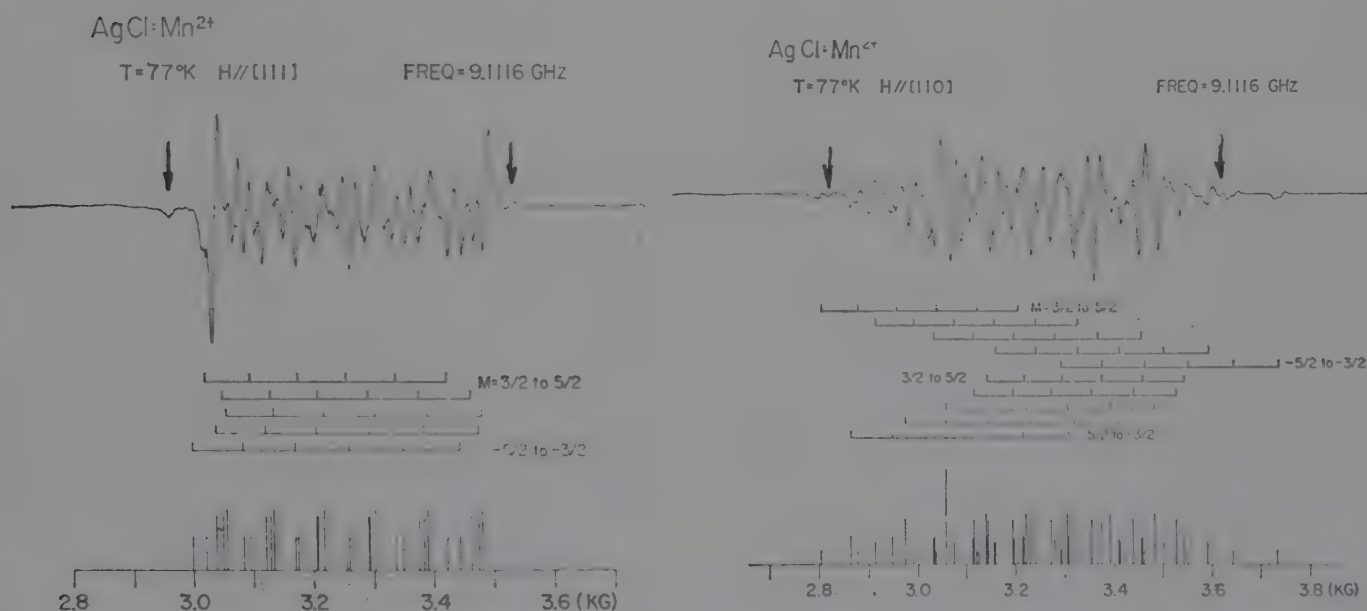


Fig. 4. EPR spectrum of  $\text{Mn}^{2+}$  in AgCl at  $77^\circ\text{K}$  with  $H$  parallel to  $\langle 111 \rangle$  direction.

Fig. 5. EPR spectrum of  $\text{Mn}^{2+}$  in AgCl at  $77^\circ\text{K}$  with  $H$  parallel to  $\langle 110 \rangle$  direction. The small splitting of  $M \pm \frac{3}{2}$  to  $+\frac{5}{2}$  transition lines is believed to be due to small  $E$  term arising from the deviation from the exact axial symmetry.

several calibration points on the X-Y recorder traces.

#### IV. EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION

##### A. Spectrum at $77^\circ\text{K}$

Figure 3 shows an EPR spectrum at  $77^\circ\text{K}$  with the external magnetic field along the  $\langle 001 \rangle$  direction together with

the fitted distribution of intensity and positions calculated from the spin Hamiltonian parameters of  $g=2.0004\pm0.0002$ ,  $A=(-79.49\pm0.10)\times10^{-4}\text{cm}^{-1}$ , and  $D=(-117.58\pm0.10)\times10^{-4}\text{cm}^{-1}$ . Despite the excessive overlapping of the lines except in the either wings, the agreement of the observed data with calculated positions is satisfactory. The similar spectra along  $\langle111\rangle$  and  $\langle110\rangle$  directions are shown in Figs. 4 and 5.

The small splitting of the  $M=\pm\frac{3}{2}$  to  $\pm\frac{5}{2}$  transition lines in the wings of the  $\langle110\rangle$  spectrum was quite reproducible. It is thus unlikely that they were due to slight misorientation of the crystal. A small  $E$ -value arising from the slight deviation from the exact axial symmetry may account for the observed splittings. In fact, the inclusion of the  $E$ -term may improve the fit of the spectrum in the  $\langle111\rangle$  direction. By singling out fairly well isolated four groups of three lines corresponding to part of  $M=\pm\frac{5}{2}$  to  $\pm\frac{1}{2}$  transitions, the cubic field splitting parameter  $a$  was separated out and was found to be  $+2.0$  gauss. By including and adjusting the  $a$ -value the agreement between the observed and calculated spectra can be improved somewhat. However, in order to avoid the ambiguity the calculated spectra shown in Figs. 3 to 5 do not include the cubic field splitting term. From the anisotropy of the spectra, therefore, the dominant part of the spectra is now shown conclusively to arise from  $\text{Mn}^{2+}$  ions associated with the vacancies in the next-nearest cation sites (type  $\text{III}_2$  complex).

After accounting for the most of the dominant lines, the unaccounted weaker lines that are visible only at the far ends (shown with arrows in Figs. 3 to 5) are

tentatively attributed to the  $\text{Mn}^{2+}$  ions associated with the vacancies in the nearest cation sites (type  $\text{III}_1$ ). The relative intensity of 0.3 compared to the corresponding lines in Spectrum  $\text{III}_2$  suggests that it is unlikely that they arise from any forbidden transitions. The spin Hamiltonian parameters of  $g=1.9904\pm0.0010$ ,  $A=(-79.5\pm0.1)\times10^{-4}\text{cm}^{-1}$ , and  $D=(+54.6\pm0.2)\times10^{-4}\text{cm}^{-1}$  adequately describe the visible portion of the spectra in  $\langle001\rangle$ ,  $\langle111\rangle$ , and  $\langle110\rangle$  directions.

Assuming the same vibrational frequencies for the two types of complexes, the difference in the binding energy is estimated to be 0.012 eV using the relation<sup>(2)</sup> where 12/6 is the ratio of available sites, and  $E_1$  and  $E_2$  are the binding energies of the two types of complexes.

## B. Temperature Dependence of EPR Spectrum

The temperature dependence of the EPR spectrum of  $\text{AgCl}:\text{Mn}^{2+}$  in the temperature range of  $180^\circ$  to  $300^\circ\text{K}$  is shown in Fig. 6 for  $H$  along  $\langle001\rangle$ . By interpreting the result as the condensation of vacancies into next-nearest-cation site of  $\text{Mn}^{2+}$  ions, and by applying a mass action law to the following simple-minded reaction:



the binding energy of the vacancy to the next-nearest-cation site can be estimated. For this purpose the intensity of those lines that were known to be well isolated and free from any overlap were plotted against  $1/T$  as shown in Fig. 7. Again, to avoid the ambiguity due to large errors in the line width determination, the peak-to-peak heights are plotted in arbitrary units. As the concentration of the intrin-



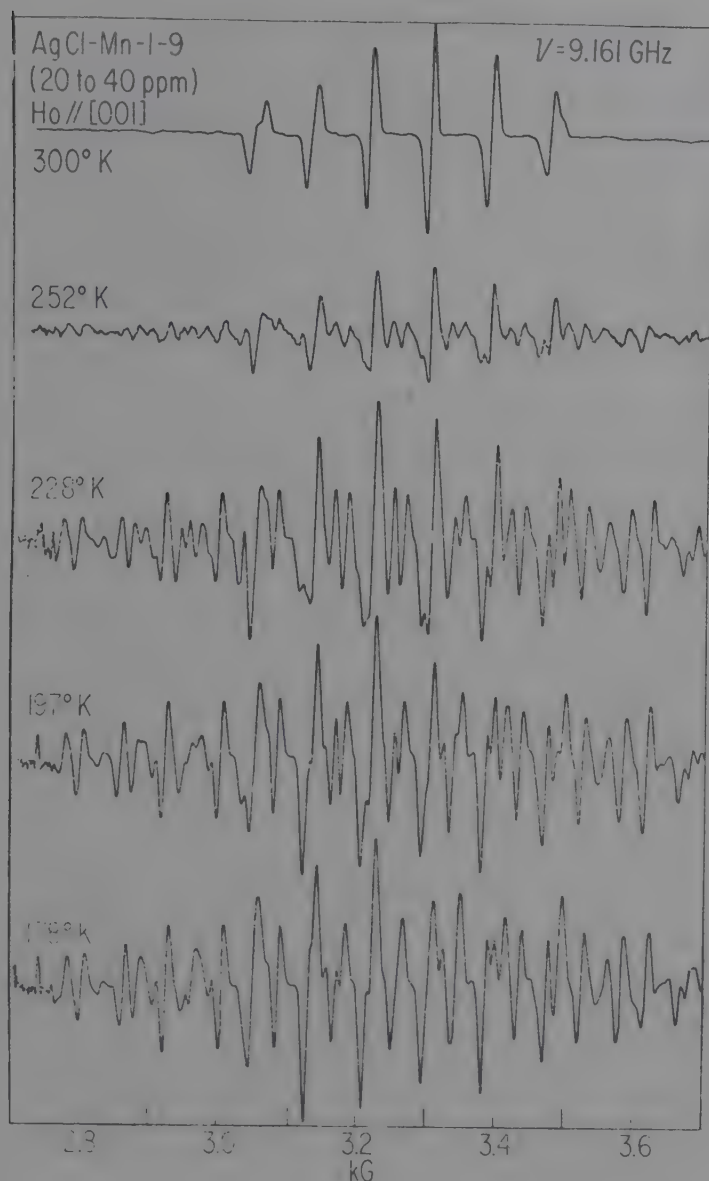


Fig. 6. The temperature dependence of the EPR spectrum of  $\text{AgCl}:\text{Mn}^{2+}$  in the temperature range of 300°K to 180°K with  $H$  parallel to  $\langle 001 \rangle$  direction.

sic interstitials and vacancies are of the order of  $10^{11}\text{cm}^{-3}$ , the concentration of the vacancy can be taken to be equal to that of  $\text{Mn}^{2+}$  concentration. Thus, from the slope of the fairly straight portion of the  $2 \ln[\text{Mn}] - \ln[\text{MnV}]$  plot, the binding energy was estimated to be  $0.46 \pm 0.05$  eV. It should be noted that in this process, one rather arbitrary correction was made. That is, due to the excessive overlap between the isolated  $\text{Mn}^{2+}$  lines and the spectra  $\text{III}_2$ , the estimate of the concentration of the isolated  $\text{Mn}^{2+}$  could not be made reliably below 240°K. Therefore, for those portions where the overlap takes

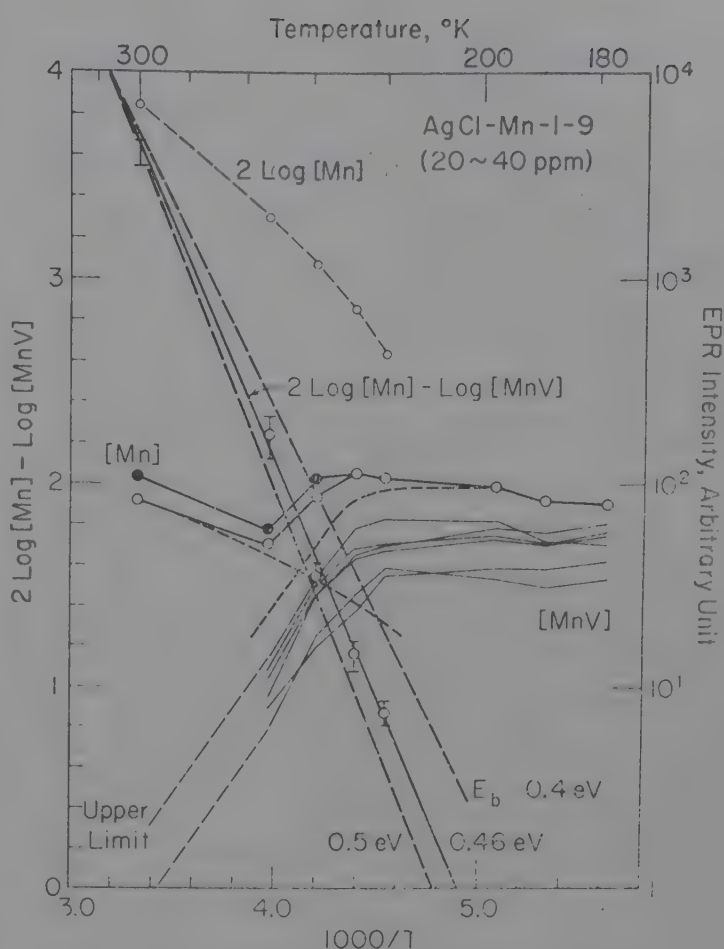


Fig. 7. The variation of the relative intensity of EPR spectrum plotted against  $1000/T$ . The slope of the straight portion of  $2 \log[\text{Mn}] - \log[\text{MnV}]$  gives the binding energy  $E = 0.46$  eV of the vacancy or type  $\text{III}_2$  complex. Straight lines for  $E = 0.50$  and  $0.40$  eV are also drawn to show the extent of the scatter in data points. For the procedure to extrapolate the intensities of isolated ions and the complexes in the intermediate temperatures, refer to the text.

place, the intensity of spectrum  $\text{III}_2$  was extrapolated and subtracted from the observed intensity to separate the concentration of the isolated  $\text{Mn}^{2+}$  ions. The conservative estimate of the experimental error of  $\pm 0.05$  eV takes this arbitrariness into account.

Similar temperature dependence of the EPR spectrum along  $\langle 111 \rangle$  and  $\langle 110 \rangle$  directions were used to confirm that no spectrum other than spectrum  $\text{III}_2$  appeared in this temperature range. The estimated

binding energy of 0.45 eV of type III<sub>1</sub> complex obtained by combining  $E_1 - E_2 = -0.012$  and  $E_2 = 0.46$  indeed substantiates that spectrum III<sub>1</sub>, if present, would not be stronger than 0.3 of spectrum III<sub>2</sub>, throughout the temperature range.

A pronounced anomaly in the variation of the relative intensities of the presumably well-isolated lines belonging to spectrum III<sub>2</sub> was observed. The downfield portion of  $M = \frac{1}{2}$  to  $\frac{3}{2}$  transition lines grow bigger than the corresponding upfield portion of  $M = -\frac{3}{2}$  to  $-\frac{1}{2}$  lines. The ratio was about one above 200°K, increased progressively bigger as the temperature was lowered, and was up to 5 to 3 at 77°K. The discrepancy is much too big to be explained in terms of the difference in the Boltzmann factor of the Zeeman splitting. In the light of the evidence of the presence of additional lines, it is believed to be due to the contribution from the hidden lines, presumable belonging to spectrum III<sub>1</sub>. Due to the relatively large experimental errors, the investigation of the temperature dependence of the spin Hamiltonian parameters was not attempted.

Finally, an attempt to look for a change in the relative distribution of the vacancies in type III<sub>2</sub> and type III<sub>1</sub> complexes by X-ray irradiation proved to be inconclusive so far. Further work is needed to conclude in one way or the other.

### C. Comparison with Other Experimental Results

The apparent contradiction of the present result with that of Schneider and Sircar<sup>[4]</sup> can now be resolved in that they based their interpretation on the analogy

with the case of NaCl:Mn<sup>2+</sup>. The <001> spectrum can be fitted equally well by assuming the symmetry for the both types of complexes. And the complete study of the anisotropy is needed to distinguish the two cases. The reasonably good fit of the spectrum in <111> and <110> directions show conclusively that the main part of the EPR spectrum arises from the Mn<sup>2+</sup> ions associated with vacancies in the next-nearest-cation sites.

The relatively small spread of the additional spectrum would explain why it was not observed before. The assignment of the additional spectrum to type III<sub>1</sub> complex is only tentative at this time. The values of the spin Hamiltonian parameters are only tentative and even the sign of  $D$  and  $E$  are uncertain due to the excessive overlap of the two spectra. However the gross feature of the anisotropy of the spectrum as seen in Fig. 2 can be fitted with them.

It should also be pointed out that the sign of  $D$  for spectrum III<sub>2</sub> in AgCl is opposite to that in NaCl. Cheema and Smith obtained the similar result in AgCl:V<sup>2+</sup>.<sup>[9]</sup> The temperature below which the association of the vacancy with Mn<sup>2+</sup> ions takes place (220°K for AgCl and 300°K for NaCl) is roughly proportional to the melting point of the two materials (728°K for AgCl and 1074°K for NaCl). Further theoretical considerations similar to Hofer and Sharma's approach<sup>[6]</sup> should shed light on these aspects.

According to Dreyfus's criteria<sup>[7]</sup> on the relative stability of two types of complexes based on the ratio of ionic radii of the impurity and host cations, Mn<sup>2+</sup> ions in AgCl should favor the vacancies in the next-nearest-cation sites, consistent with



the present results ( $0.80\text{\AA}/1.26\text{\AA}=0.635 < 0.75$ ). The recent result of ITC measurements by Klein and Slifkin<sup>[8]</sup> shows comparable contribution from both types of the complexes. Although the EPR and ITC measurements are two closely related experiments, the physical processes involved are quite different. And the correlation of the results of the two types of measurements needs to be investigated further. However, the assignment of the additional spectrum to type  $\text{III}_1$  spectrum appears to be consistent with Klein and Slifkin's interpretation of ITC data at this time.

In the case of  $\text{AgCl}:\text{V}^{2+}$ , the ratio of the ionic radii ( $0.88\text{\AA}/1.26\text{\AA}=0.70$ ) would suggest relatively larger contribution from type  $\text{III}_1$  complexes than in the case of  $\text{AgCl}:\text{Mn}^{2+}$ , but the EPR data by Cheema and Smith<sup>[9]</sup> show that this is not the case. Similar inconsistency is seen in the case of  $\text{LiCl}:\text{Mn}^{2+}$  ( $0.80\text{\AA}/0.68\text{\AA}=1.18$ ) and  $\text{NaCl}:\text{Mn}^{2+}$  ( $0.80\text{\AA}/0.97\text{\AA}=0.825$ ), and suggests the contribution from factors other than the ratio of ionic radii of impurity and host cations.

### ACKNOWLEDGMENT

The author wishes to express his appreciation to the Materials Research Center of the University of North Carolina for the support of this work, and to the Department of Physics for providing an opportunity to spend his sabbatical year at Chapel Hill. The helpful discussions

with Professor L. M. Slifkin of the Department are gratefully acknowledged. Thanks are due to the colleagues and to Mr. Charles B. Childs for the crystal preparation. He is also indebted to Professor H. H. Dearman and Dr. John Flowers of Department of Chemistry for their cooperation in the temperature dependence and magnetic field calibration part of the work.

### REFERENCES

- [1] K. Morigaki, M. Fujimoto, and J. Itoh, *J. Phys. Soc. Japan* **13**, 1174 (1958).
- [2] G. D. Watkins, *Phys. Rev.* **113**, 79 (1959).
- [3] A. B. Grossberg, Ph. D. Thesis, Univ. of Wisconsin (1960). (Unpublished).
- [4] J. Schneider and S. R. Sircar, *Z. Naturf.* **17a**, 155 (1962).
- [5] M. Daehler, Ph. D. Thesis, Univ. of Wisconsin (1963). (Unpublished).
- [6] C. Hofer and R. R. Sharma, *Phys. Rev.* **3 B**, 696 (1971).
- [7] R. W. Dreyfus, *Phys. Rev.* **121**, 1675 (1961); R. W. Dreyfus and R. B. Laibowitz, *Phys. Rev.* **135A**, 1413 (1964).
- [8] B. J. Klein, Ph. D. Thesis, Univ. of North Carolina; B. J. Klein and L. M. Slifkin, to be published.
- [9] S. U. Cheema and M. J. A. Smith, *J. Phys.* **2C**, 1751 (1969).
- [10] W. Jung and G. S. Newell, *Phys. Rev.* **132**, 648 (1963); W. Jung, *J. Korean Phys. Soc.* **9**, Suppl. 1, 27 (1969).
- [11] W. Low, *Phys. Rev.* **105**, 792 and 793 (1957).



# Quadrupole Coupling Constant and Cubic Field Splitting in the EPR Spectra of $\text{SrO:Mn}^{2+}$ \*

Wun Jung<sup>†</sup>

*Department of Physics, University of North Carolina,  
Chapel Hill, North Carolina 27514, U.S.A.*

and

*Korea Institute of Science and Technology, Seoul, Korea*

(Received July 25, 1973)

EPR spectra of  $\text{Mn}^{2+}$  ions in SrO powder and earlier crystals consisted of six hyperfine lines ( $|-\frac{1}{2}m\rangle$  to  $|-\frac{1}{2}m\rangle$ ,  $m=-\frac{5}{2}$  to  $\frac{5}{2}$ ). We have observed five pairs of weaker lines (2 to 2.5% of the hfs lines) in the powder spectrum. These additional lines have been identified as the forbidden transitions of  $\Delta m=\pm 1$ . From the difference in the spacing of the "doublets", the electric quadrupole coupling constant  $P$  of  $\text{Mn}^{55}$  nuclei in SrO is found to be  $-3.12 \times 10^{-5} \text{cm}^{-1}$  (hyperfine coupling constant  $A$  assumed to be negative). The EPR spectra of SrO single crystals grown recently at Oak Ridge National Laboratory show fine-structure lines which were not resolved before. From the anisotropy of the fine-structure lines, the cubic field splitting parameter  $a$  was found to be about +1.7 gauss, and the zero-field splitting term  $D$  was zero. The crystal spectra show additional broad-line spectrum ( $g=1.9930 \pm 0.0010$  and  $A=(-69.7 \pm 0.5) \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$ ) with zero-field splitting tensor of  $\langle 100 \rangle$  symmetry. The spectrum is believed to arise from the  $\text{Mn}^{2+}$  ions in the strained part of the crystal. The relatively large difference in  $g$ -value and  $A$ , and the anisotropy of the broad-line spectrum suggest that the effect of local strains in the crystal would not show up in the EPR spectrum of the powders. Thus, the spatial averaging of the fine-structure lines arising from the small cubic field splitting should account for the observed asymmetric line shape of the powder spectrum.

## I. INTRODUCTION

Residual trace impurities of  $S$ -state  $\text{Mn}^{2+}$  ion ( $S=\frac{5}{2}$ ,  $I=\frac{5}{2}$ ) in SrO powders gives rise to an EPR spectrum of six

hyperfine lines ( $|-\frac{1}{2}m\rangle$  to  $|\frac{1}{2}m\rangle$ ,  $m=-\frac{5}{2}$  to  $\frac{5}{2}$ ) each 1.6 gauss wide and 79 to 88 gauss apart. Rosenthal and Yarmus<sup>(1)</sup> pointed out that  $\text{SrO:Mn}^{2+}$  powders

\* Work performed at UNC during the leave of absence from KIST, and supported by the Materials Research Center, University of North Carolina, under Contract DAHC-15-67-C-0223 with the Advanced Research Projects Agency, U.S.A.

<sup>†</sup> Present Address: Korea Institute of Science and Technology, Seoul, Korea.

would be very useful as an EPR reference standard for intensity and magnetic field calibration. As for single crystals of  $\text{SrO} : \text{Mn}^{2+}$ , Shuskus<sup>[2]</sup> reported that the EPR spectrum was essentially the same as that of powders except for a slight orientation dependence of the line shape. He attributed the absence of fine-structure lines of  $M=\pm\frac{1}{2}$  to  $\pm\frac{3}{2}$  and  $M=\pm\frac{3}{2}$  to  $\frac{5}{2}$  transitions to a line broadening arising from a distribution of small local distortions about the ions due to the strains in the crystal. The possible contribution of the cubic field splitting term relative to the effect of distortion was not clarified. Moreover, the noticeably distorted line shape of the hyperfine lines in the powder spectrum was not even mentioned.

This paper presents the result of the studies of  $\text{Mn}^{2+}$  spectra in  $\text{SrO}$  powder and single crystals to reexamine the circumstances under which the fine-structure lines can be washed out and to investigate the origin of the distorted line shape of the powder spectra.

In  $\text{SrO} : \text{Mn}^{2+}$  powders, the electric quadrupole interaction term is shown to account for the positions of the five pairs of forbidden transition lines observed. In single crystals grown from  $\text{SrCO}_3$  powders in the arc furnace,<sup>[3]</sup> the fine structure that was not resolved in earlier studies has been observed. The fine structure is shown to be entirely due to the cubic field splitting term as  $D=0$ . The strained part of the crystal gives rise to an additional broad-line spectra. The distorted line shape of the powder spectra is thus attributed to the spatial averaging of the fine-structure lines and is not related to the local strains in the powder.

## II. EXPERIMENTAL PROCEDURE

Purified anhydrous  $\text{SrO}$  powders obtained from Fisher Scientific Company contained residual trace impurity of  $\text{Mn}^{2+}$  ion in sufficient amount. As the  $\text{SrO}$  powders are hygroscopic and convert to amorphous  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  upon absorption of moisture and to rhombohedral  $\text{SrCO}_3$  by absorbing  $\text{CO}_2$  in the atmosphere, the  $\text{SrO}$  powders were sealed in a quartz sample tubing with paraffin.

The undoped  $\text{SrO}$  single crystals supplied by Oak Ridge National Laboratory also contained sufficient amount of  $\text{Mn}^{2+}$  impurities to allow EPR studies. The Mn impurity concentration in the starting material of  $\text{SrCO}_3$  was quoted to be about 1 to 10 ppm. The clear portion of the crystal is believed to contain less Mn impurities, and the darker portion much higher concentration. The single crystals were kept immersed in mineral oil. A thin coat of mineral oil left on the surface seems to prevent the absorption of moisture as well as plastic coating sprays. The crystals were cleaved along cubic axes to a rectangular shape of  $2\text{mm} \times 3\text{mm} \times 3\text{mm}$ , and glued on the end of the quartz sample rod with  $\langle 110 \rangle$  direction vertical to allow the rotation of the crystal in a (110) plane.

The EPR measurements were made at room temperature and 77°K with a Varian X-band EPR Spectrometer. The magnetic field was calibrated with a proton NMR probe. As the proton NMR frequency and the frequency of the transfer oscillator phase-locked to klystron frequency were counted by the same electronic counter, the ratio of the magnetic field

to the microwave frequency is free from any systematic instrumental error up to five significant figures.

### III. SPIN HAMILTONIAN

The EPR spectrum of SrO : Mn<sup>2+</sup> powders was analyzed in terms of the following spin Hamiltonian:

$$\mathcal{H}_s = g\beta\vec{H}\cdot\vec{S} + A\vec{S}\cdot\vec{I} - g_N\beta_N\vec{H}\cdot\vec{I} + \vec{I}\cdot\vec{P}\cdot\vec{I} \quad (1)$$

where  $S = \frac{5}{2}$ ,  $I = \frac{5}{2}$ , and  $P = \frac{3eQ}{4I(2I-1)} \cdot \frac{\partial^2 V}{\partial Z^2}$  with  $Q = +0.5 \times 10^{-24} \text{cm}^2$  for Mn<sup>55</sup>.<sup>[4]</sup>

The energy levels derived from the above spin Hamiltonian is given by<sup>[5]</sup>

$$W_{Mm} = Mg\beta H + AMm + \frac{A^2}{2g\beta H} \{M[I(I+1) - m^2] - m[S(S+1) - M^2]\} - mg_N\beta_N H + P[m^2 - \frac{1}{3}I(I+1)]. \quad (2)$$

For the reason discussed in the following section, the  $M = -\frac{1}{2}$  to  $\frac{1}{2}$  transition dominates the EPR spectrum in the SrO : Mn<sup>2+</sup> powders. The expressions for the resonance magnetic field corresponding to  $|\frac{1}{2} m' \rangle \rightarrow |\frac{1}{2} m \rangle$  ( $m' = m, m \pm 1$ ) transitions are tabulated in Table I. The ratio of the transition probabilities for the forbidden transitions is given by<sup>[6]</sup>

$$|P_{mm-1}^I(\mu)|^2 \simeq \frac{1-\mu}{2} [I(I+1) - m(m-1)] \quad (3)$$

where  $\mu$  is the directional cosine of the microwave magnetic field with respect to the external magnetic field. And hence, for

$$m = \pm \frac{5}{2} \leftrightarrow \pm \frac{3}{2} : 5$$

$$m = \pm \frac{3}{2} \leftrightarrow \pm \frac{1}{2} : 8$$

$$m = \frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2} : 9$$

The expected relative intensities of the forbidden transitions are shown schematically in Table I together with the experimentally determined values of the parameters.

For the analysis of the fine structure spectrum of the SrO : Mn<sup>2+</sup> single crystals, the cubic field splitting term is added to the spin Hamiltonian of Eq. (1).

$$\mathcal{H}_{\text{cubic}} = \frac{a}{6} [S_x^4 + S_y^4 + S_z^4 - \frac{1}{5}S(S+1)(3S^2 - 1)]. \quad (4)$$

The first order contribution of the cubic field splitting parameter  $a$  results in the shift of the resonance magnetic field:<sup>[7]</sup>

$$\Delta H_{\text{cubic}} = \mp 2pa \text{ for } M = \pm \frac{5}{2} \text{ to } \pm \frac{3}{2}$$

relative intensity : 5

$$= \pm \frac{5}{2}pa \quad M = \pm \frac{3}{2} \text{ to } \pm \frac{1}{2} : 8$$

$$= 0 \quad M = -\frac{1}{2} \text{ to } \frac{1}{2} : 9$$

where  $p = 1 - 5\phi$ ,  $\phi = l^2m^2 + m^2n^2 + n^2l^2$ , and  $(l, m, n)$  = directional cosines of the magnetic field with respect to the cubic axes of the crystal. The parameter  $p$  for the principal directions in a (110) plane, for example, is as follows:

	$\langle 001 \rangle$	$\langle 112 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 110 \rangle$
$\phi$	0	1/4	1/3	1/4
$p$	1	-1/4	-2/3	-1/4

The effect of local distortion due to strain in the crystal is described by a zero-field splitting term added in the spin Hamiltonian (1).

$$\mathcal{H}_{\text{crystal}} = \vec{S} \cdot \vec{D} \cdot \vec{S}. \quad (5)$$

The first order contribution is

$$\Delta H_{\text{crystal}} = -\frac{2M+1}{2} [D(3\cos^2\theta - 1) + 3E\cos^2\phi\sin^2\theta] \quad (6)$$

where  $D = \frac{3}{2}D_{xx}$  and  $E = \frac{1}{2}(D_{xx} - D_{yy})$ .



Table I. Magnetic Fields for  $|\frac{1}{2}m'\rangle$  to  $|\frac{1}{2}m\rangle$  ( $m'=m, m\pm 1$ ) Transitions. ( $A<0$  assumed)

		(Allowed)	(Forbidden)	Relative Intensity
Magnetic Field, $H$ ↑	$M = \frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$			
	$m = \frac{5}{2} \leftrightarrow \frac{5}{2}$	$g\beta H = h\nu - \frac{5}{2}A - 5B$		
	$\searrow \frac{3}{2}$		$h\nu - 2A + 8B + C - 4P$	(5)
	$m = \frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2}$	$h\nu - \frac{3}{2}A - 13B$	$h\nu - 2A - 26B - C + 4P$	
	$\searrow \frac{1}{2}$		$h\nu - A + 2B + C - 2P$	(8)
	$m = \frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$	$h\nu - \frac{1}{2}A - 17B$	$h\nu - A - 32B - C + 2P$	
	$\searrow -\frac{1}{2}$		$h\nu + C$	(9)
	$m = -\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$	$h\nu + \frac{1}{2}A - 17B$	$h\nu - 34B - C$	
	$\searrow -\frac{3}{2}$		$h\nu + A + 2B + C + 2P$	(8)
	$m = -\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{3}{2}$	$h\nu + \frac{3}{2}A - 13B$	$h\nu + A - 32B - C - 2P$	
	$\searrow -\frac{5}{2}$		$h\nu + 2A + 8B + C + 4P$	(5)
	$m = -\frac{5}{2} \leftrightarrow -\frac{5}{2}$	$h\nu + \frac{5}{2}A - 5B$	$h\nu + 2A - 26B - C - 4P$	

Magnitude of Parameters

	(Gauss)	( $\text{cm}^{-1}$ )	
$h\nu = 9.5414\text{GHz}$	3408.07	0.31827	1eV $\approx 8065.7\text{cm}^{-1}$
$A = -0.2342\text{GHz}$	-83.64	$-78.12(\times 10^{-4})$	300°K $\approx 208.50\text{cm}^{-1}$
$B = A^2/4h\nu$	0.535	$0.500(\times 10^{-4})$	
$C = g_N\beta_N H$	1.234	$1.152(\times 10^{-4})$	
$P = \frac{3eQ}{4I(2I-1)} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$	-0.334	$-0.312(\times 10^{-4})$	
$Q = +0.5 \times 10^{-24}\text{cm}^2$ for $\text{Mn}^{55}$ (Ref. 4.)			

Another important factor in the fine-structure analysis is second order perturbation term of hyperfine constant  $A$  included in Eq. (2). The explicit expression for the magnetic field shift due to  $A$  is

$$\Delta H_{\text{hfs}} = -Am - \frac{A^2}{2h\nu} [I(I+1) - m^2 + m(2M+1)]. \quad (7)$$

## IV. RESULTS AND DISCUSSION

### A. SrO : Mn<sup>2+</sup> Powders

An EPR spectrum of SrO : Mn<sup>2+</sup> powders at 300°K is shown in Fig. 1. The spectrum at 77°K is essentially the same except for a slight change in the relative intensities. The almost identical width, intensity, and line shape of the hyperfine lines indicate that the fine structure is completely averaged out leaving only the  $M = -\frac{1}{2}$  to  $\frac{1}{2}$  transitions. The spin Hamiltonian parameters are  $g = 2.0002 \pm 0.0002$  and  $A = (78.5 \pm 0.10) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . The magnetic fields for the forbidden transitions with reference to the nearest downfield hyperfine lines are plotted in Fig. 2. The bar represents not the standard deviation but the maximum scatter in the five

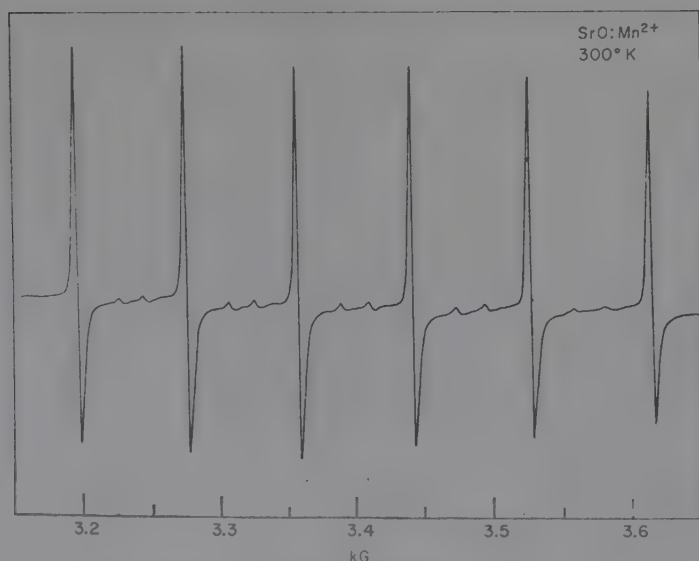


Fig. 1. The Mn<sup>2+</sup> EPR spectrum in SrO powders at 300°K.

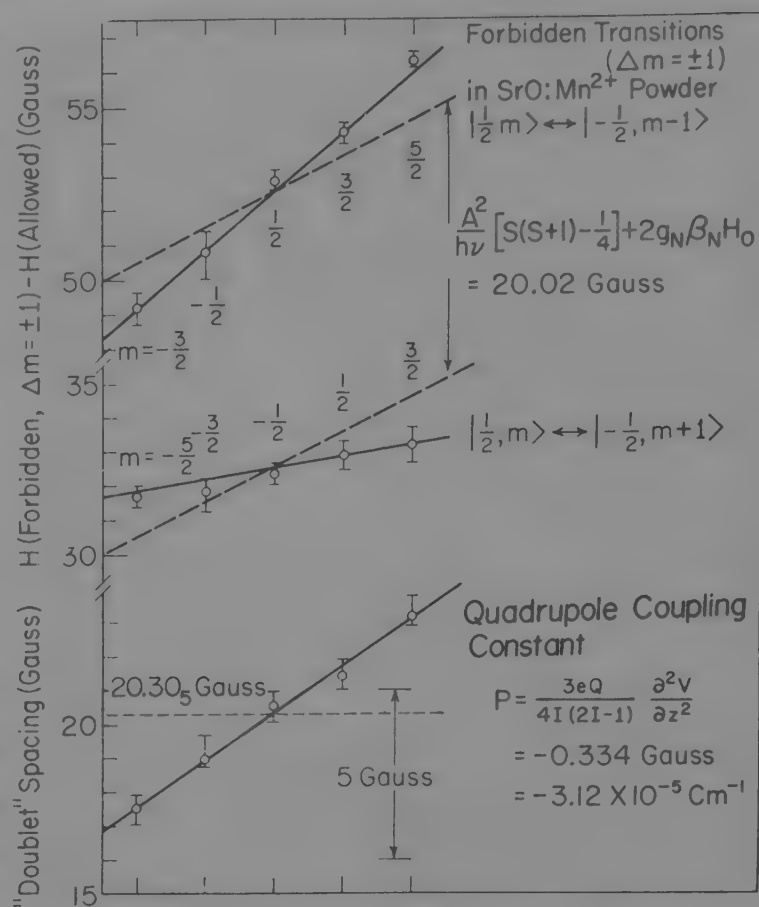


Fig. 2. The observed forbidden transitions ( $\Delta M = \pm 1$ ) relative to the nearest downfield hyperfine lines.

independent measurements. From a least-squares fit of the separation between the "doublets" (that is, the spacing between the  $\Delta m = -1$  and  $\Delta m = +1$  transition lines shown in Table I) with a straight line, the slope gives the electrical quadrupole coupling constant  $P$ . The final value of  $P = -3.12 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$  includes the correction for the variation in the nuclear Zeeman term  $g_N \beta_N H$ . The asymmetric line shape of the hyperfine lines can be explained in terms of the spatial averaging of the fine-structure lines due to the observed cubic field splitting parameter  $a$  of 1.7 gauss as determined in the single crystal experiments described below.

### B. SrO : Mn<sup>2+</sup> Single Crystals

The fine structure of hyperfine lines in the EPR spectra of the clear portion of the crystal is shown in Fig. 3 for four principal directions in a (110) plane. The

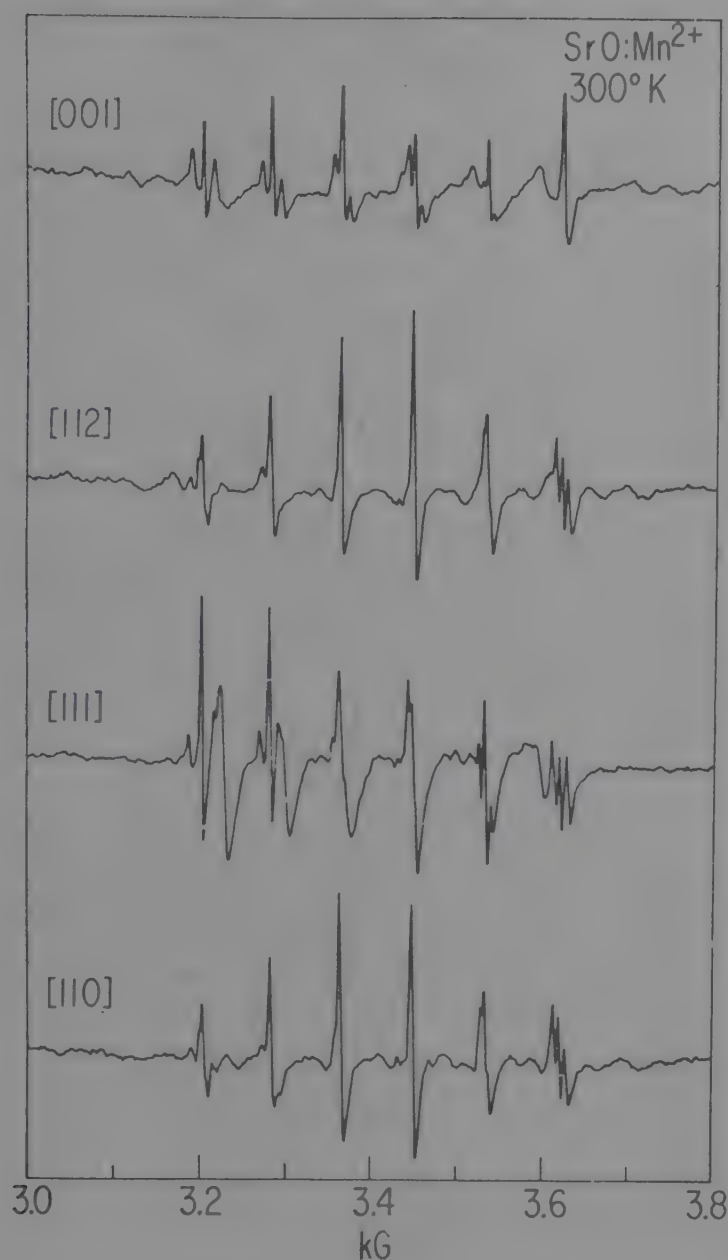


Fig. 3. The  $\text{Mn}^{2+}$  EPR spectra in SrO single crystals at  $300^\circ\text{K}$ .

almost exact match of  $\langle 112 \rangle$  and  $\langle 110 \rangle$  spectra as expected from the same values of  $p$  substantiates the claim that the fine structure arises entirely from the cubic field splitting term. By fitting the observed anisotropy of the fine structure splittings, and taking the second order contribution of  $A$  into account, the cubic field splitting parameter  $a$  was estimated to be 1.7 gauss (corresponding to  $1.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ), and the zero field splitting term  $D$  due to any local distortion is absent.

In addition, a broad-line spectrum shows up prominently in  $\langle 111 \rangle$  direction (see Fig.

3). These lines are much too broad and weak to follow the anisotropy in other directions. The spectrum presumably arises from the  $\text{Mn}^{2+}$  ions in the strained part of the crystal. The  $\langle 111 \rangle$  spectrum can be fitted with  $g = 1.9930 \pm 0.0010$  and  $A = (-69.7 \pm 0.5) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . The distribution of  $D$ -value over a wide range due to the varying amount of local strains in the crystal may explain the rapid diffusion of the broad-line spectrum in the other directions. However, the distinct convergence of lines along  $\langle 111 \rangle$  direction strongly suggests that the symmetry axis lies along the cubic axes.<sup>[8]</sup> In darker crystals which contain much higher concentration of  $\text{Mn}^{2+}$ , the broad-line spectrum is completely overshadowed by the fine structure lines and cannot be observed.

### C. Asymmetric Line Shape of Powder Spectrum

The fact that (1)  $D=0$  for the partially resolved fine-structure spectra; (2)  $g$ -value and  $A$  of the broad-line spectrum show a relatively large shift from those of fine-structure lines; and (3) the broad-line spectrum shows up prominently only in the  $\langle 111 \rangle$  direction, strongly suggests that the distorted line shape of the hyperfine lines in the powder spectra arises from the spatial averaging of the fine-structure lines and is not related to any local distortion produced by strains in the powders.

In the light of these findings, Shusku's interpretation<sup>[2]</sup> that the primary cause of the washing out of the fine structure in his single crystal spectra is the distribution of  $D$ -value due to local distortion of the crystal needs to be reexamined. A mechanism to produce the distribution of  $a$  not  $D$  should explain his results.



with  $\text{SrO} : \text{Mn}^{2+}$  powder standard.

## V. SUMMARY

In view of the fact that (1) all six hyperfine lines are almost identical in width, intensity, and line shape; and (2) only five pairs of the forbidden transition lines are observed and none outside of the hyperfine lines suggests that (1) the main part of the EPR spectrum in the  $\text{SrO} : \text{Mn}^{2+}$  powders arises from the  $M = \frac{1}{2}$  to  $-\frac{1}{2}$  transitions; and (2) the spatial averaging of the fine-structure lines due to cubic field splitting term produces the asymmetric line shape of the hyperfine lines.

The electric quadrupole coupling constant  $p$  account for the unequal spacing between the  $\Delta M = -1$  and  $\Delta M = +1$  forbidden transition lines. The partially resolved fine structure is entirely due to cubic field splitting term and hence, arises from the strain-free region of the crystal.

The anisotropy of the broad-line spectra believed to arise from the  $\text{Mn}^{2+}$  ions in strained portion of the crystal indicates that the overall symmetry axis lies along cubic axes.

With proper precaution against moisture and  $\text{CO}_2$  in the atmosphere, the above features of  $\text{SrO} : \text{Mn}^{2+}$  powders offer a readily available, convenient EPR reference standard for intensity and magnetic field calibration. Since the Mn content of the order of ppm can now be determined within 10% accuracy by means of the atomic absorption technique, the absolute spin density can be determined reliably

## ACKNOWLEDGMENT

The author wishes to express his appreciation to Materials Research Center for the support of this work, and to the Department of Physics, University of North Carolina for the opportunity to spend his sabbatical year at Chapel Hill. The helpful discussions with Professor L. M. Slifkin of the Department are gratefully acknowledged. He is indebted to Dr. H. H. Dearman and Dr. J. Flowers of the Department of Chemistry for their cooperation in the magnetic field calibration part of this experiment. The cooperation of Dr. Y. Chen and Dr. M. M. Abraham of Oak Ridge National Laboratory in providing the single crystal of  $\text{SrO}$  is gratefully acknowledged.

## REFERENCES

- [1] J. Rosenthal and L. Yarmus, *Rev. Sci. Instr.* **36**, 381 (1966).
- [2] A. Shuskus, *J. Chem. Phys.* **41**, 1885 (1964).
- [3] The  $\text{SrO}$  single crystals were grown and supplied by Dr. Y. Chen and Dr. M. M. Abraham of ORNL.
- [4] A. Javan, G. Silvey, C. H. Townes, and A. V. Grosse, *Phys. Rev.* **91**, 222 (1953).
- [5] For the derivation of the formula, see, for example, R. A. Serway, *Phys. Rev.* **3B**, 608 (1971).
- [6] G. L. Bir, *Soviet Phys. Solid State* **5**, 1628 (1964).
- [7] W. Low, *Phys. Rev.* **105**, 1792 and 793 (1957).
- [8] W. Jung, *J. Korean Phys. Soc.* **9**, Suppl. 1, 27 (1969).

## 4-4 THE ELECTRO-OPTICAL ROTATION OF VERTICALLY ALIGNED NEMATIC MBBA LAYERS

Wun JUNG, Kwang Nham KANG, Suk-Ki MIN  
 and Yung Bog CHAE

*Korea Institute of Science and Technology  
 Seoul, Korea*

and Qui Won CHOI  
*Liberal Arts and Sciences College  
 Seoul National University  
 Seoul, Korea*

Vertically aligned nematic MBBA layers show field dependent birefringence effects (so-called DAP mode). The transmitted beam shows a varying degree of ellipticity depending upon the relative phase retardation between the ordinary and extraordinary rays. In some cases, however, the transmission peaks corresponded to a nearly circular polarization, inconsistent with the simple interpretation in terms of the birefringence. In addition, a distinct rotation of the plane of polarization of the transmitted beam has been observed when the alignment of MBBA molecules was distorted by the electric and magnetic field, or when the cell was tilted with respect to the incident beam. The observed optical rotation is believed to be due to the lack of the cylindrical symmetry of the molecules whose parallel array in the nematic state may not have the center of symmetry.

### §1. Introduction

One of the important electro-optical properties of the nematic liquid crystals (with a negative dielectric anisotropy) is the so-called deformation of vertically aligned phases (DAP) effect.<sup>1,2</sup> Elastic properties of the "homeotropically aligned nematic MBBA liquid crystals in a magnetic field was also investigated optically by Haller.<sup>3</sup> In these works, the electric and magnetic field dependent optical transmissions in the crossed polarizer pair arrangement were interpreted in terms of the relative phase retardation,  $\Delta\varphi$ , between the ordinary and extraordinary rays introduced by the birefringence of the liquid crystal layer when the optical axis of the molecules is tilted with respect to the incident beam. Under the assumption of the optically uniaxial behavior of the nematic molecules, the intensity of the transmitted beam with a crossed analyzer is described by

$$I = I_0 \sin^2 2\theta \sin^2 \frac{\Delta\varphi}{2} \text{ and } \Delta\varphi = 2\pi \frac{\Delta n}{\lambda} l, \quad (1)$$

where  $\theta$  is the angle between the optical axis and the plane of polarization of the incident beam, and  $\Delta n$  is the difference in

the index of refraction for the ordinary and extraordinary rays, averaged over the path length  $l$ ,  $\Delta n = \frac{1}{l} \int_0^l \Delta n(x, F) dx = f(F)$ .

The individual nematic liquid crystal molecules do not have a cylindrical symmetry and sometimes do not even have a mirror reflection plane as discussed below. In a liquid consisted of such molecules, the array of parallel molecules may or may not have a center of symmetry. In the case of *p*-azoxyanisole (PAA), Williams observed an optical rotation under a certain experimental configuration in addition to the above linear electro-optical effect.<sup>4</sup> A similar optical rotation of the plane of the transmitted beam can be expected in the case of *p*-methoxybenzylidene-*p*-*n*-butylaniline (MBBA),  $\text{CH}_3\text{O}-\langle \bigcirc \rangle-\text{CH}=\text{N}-\langle \bigcirc \rangle-\text{C}_4\text{H}_9$ .

MBBA is a well known room temperature *n*-type nematic liquid crystal with the nematic temperature range of 19 to 45°C. The recent nuclear magnetic resonance data and the molecular orbital calculation revealed that the two benzene rings are not coplanar but tilted 30° with respect to each other in the minimum energy configuration.<sup>5</sup> And this may prevent the compact stacking of



the molecules, and appears to account for the relatively low melting point of the compound. If this were the case, the molecules would not have a mirror reflection plane and the lack of the cylindrical symmetry may show up in the electro-optical properties in their nematic liquid crystal state.

In this paper, we report the observed optical rotation due to the deformation of vertically aligned MBBA layers by electric and magnetic field and the analysis of the experiments in which the MBBA layers were tilted with respect to the incident beam in the absence of the external fields.

## §2. Experimental

Nematic liquid crystals MBBA used were synthesized and purified by vacuum distillation in our laboratory. The resistivity of the samples ranged  $5 \times 10^9$  to  $4 \times 10^{11} \Omega\text{-cm}$ . Sample cells were prepared with transparent electrodes coated on microscope slides by the pyrolysis of aqueous  $\text{SnCl}_4$  with 3 to 5% by weight of  $\text{SbCl}_3$  at  $550^\circ\text{C}$ . In order to align the molecules homeotropically, the electrode surfaces were treated with lecithin. Four different treatments were tried with varying results; (1) lecithin was applied by cotton swab and the excess wiped off with cotton, (2) the excess rinsed off with acetone; (3) the glass plates were dipped in 5% chloroform solution of lecithin and the excess removed by cotton swab, and (4) the excess removed by dipping in chloroform.

The subsequent examinations with the electric field applied perpendicular to the layer showed invariably that the vertical alignment was not perfect in that there existed spontaneous "easy" direction along which the molecules bent preferentially as discussed later. We were not able to eliminate this effect and could not single out the best method of alignment among the above four treatments. The dependence of the position of the peak transmission on the frequency of AC voltage was examined in the range of DC to 100 kHz.

For the experiments in which the magnetic field was used to distort the initial alignment, the magnetic field was applied in the plane of the liquid crystal cell and

the plane of the polarization of the incident beam was at 45 degrees with respect to the magnetic field direction. The effect of the "easy" direction was insignificant in this case.

In the tilting experiment, the liquid crystal cell was tilted with respect to a horizontal axis perpendicular to the incident beam, and again the plane of polarization of the incident beam was at 45 degrees with respect to the tilt axis.

## §3. Results and Discussion

### 3.1 Electric field effect

With our method of homeotropic alignment, the cell invariably had a spontaneous "easy" direction along which the molecules tended to bend preferentially. At the voltages corresponding to the transmission peaks, the peak intensity varied from 15 to 85% of the full transmission depending on the azimuthal angle  $\theta$  of the plane of polarization of the incident beam approximately as  $\sin^2 2\theta$  as described in eq. (1). We were not able to control or eliminate the anisotropy.

Aside from the presence of the anisotropy in the plane of the liquid crystal layers, the essential feature of the voltage dependent transmission in the crossed-polarizer configuration was the same as those reported by Schiekel and Fahrenschon<sup>1</sup> and other workers. However, when the analyzer was rotated, the transmitted beam was found to be an elliptically polarized light with vary-

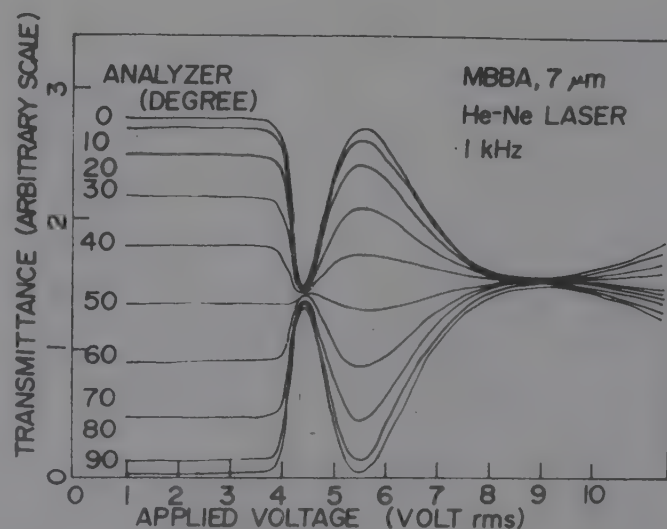


Fig. 1 Optical transmission of the vertically aligned MBBA layer vs. applied AC voltages. Each curve corresponds to the analyzer setting specified.



ing ellipticity. The case shown in Fig. 1 corresponds to the case of the circular polarization.

The positions of the peak transmission were nearly constant over the frequency range of up to 5 kHz, and at the voltages above 10 V, the onset of the dynamic scattering could be suppressed above 500 Hz, depending upon the purity of the samples. Above 10 kHz, the threshold voltage increased very rapidly. Although the threshold voltage varied somewhat from one cell to another, it is nearly independent of the thickness of the cells in the 7 to 60  $\mu\text{m}$  ranges. It is to be noted that the threshold voltage in rms volts coincides with the DC threshold voltage.

In view of the results of Fig. 1, the analyzer was rotated to find an extinction or the minimum transmission at each voltages, and the resulting optical rotation is shown in Fig. 2. While the first transmission peak

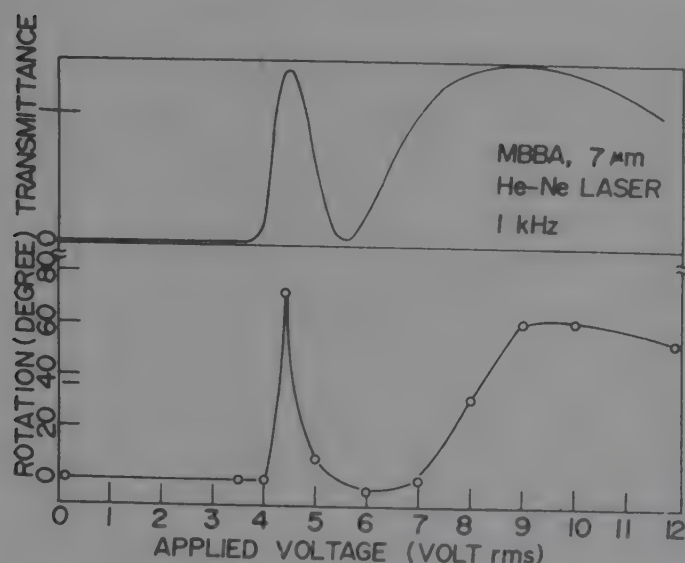


Fig. 2 Optical rotation of the vertically aligned MBBA layers vs. applied AC voltages. The upper curve is the corresponding optical transmission with crossed analyzer.

was too steep to follow the rotation point by point, the position of the maximum rotation is seen to coincide with the transmission peak, and to vary *continuously* up to 78 degrees. It is clear that the voltage dependent transmission can not be described in terms of the simple birefringence effect of eq. (1) alone.

### 3.2 Magnetic field effect

Because of the weak diamagnetic susceptibility of the benzene rings, the aligned molecules tend to realign along the external

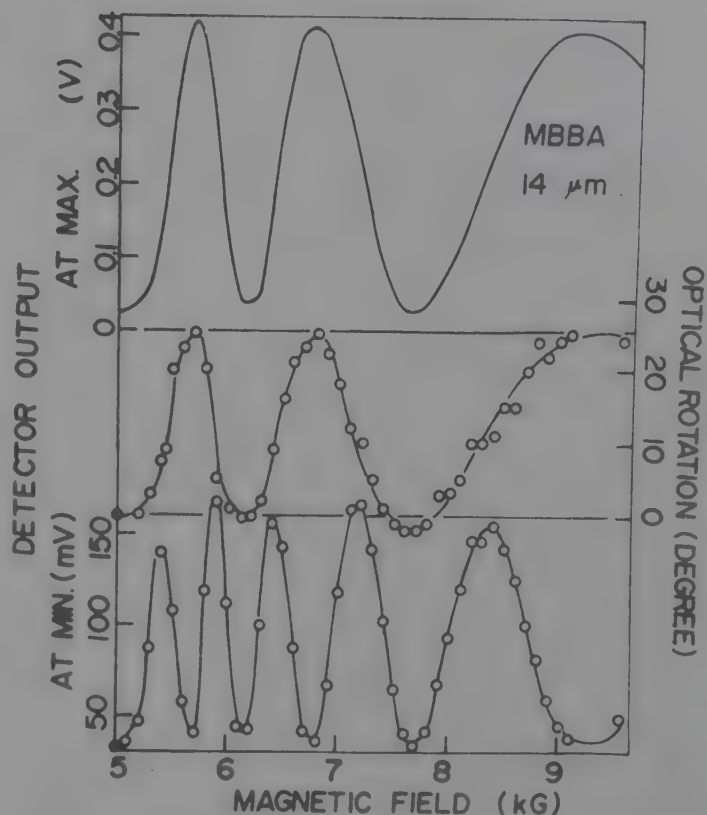


Fig. 3 Optical transmission (with crossed analyzer), optical rotation, and detector output at the minimum transmission of the vertically aligned MBBA layers vs. external magnetic field.

magnetic field.<sup>3</sup> The resulting field dependent transmission is shown in Fig. 3. The corresponding optical rotation shows that the positions of the maximum rotation of 25 degrees coincide with the transmission peaks. The detector output at the minimum transmission is also shown in Fig. 3 to indicate the sharpness of the extinction, and hence, a measure of the ellipticity of the transmitted light.

As the entire array of the molecules in the layer tends to realign along the single direction determined by the applied magnetic field, the height of the peak intensity invariably reaches almost 90% of full transmission, namely, the transmission with the analyzer parallel to the polarizer in the absence of the external field. This is in contrast to the case of the electric field where the peak height varied with the plane of polarization of the incident beam relative to the "easy" direction. Experimental data in Fig. 3 shows that while the ellipticity varies approximately as expected from the birefringence effect of eq. (1), the rotation does not. The optical rotation of 25 degrees is not big enough to account for the field

# THE ELECTRO-OPTICAL ROTATION OF VERTICALLY ALIGNED NEMATIC MBBA LAYERS

dependent transmission by itself, but is inseparably mixed with the birefringence effect.

The positions of the peak transmissions when the electric field is varied with the external magnetic field fixed are plotted in Fig. 4. When the magnetic field is varied

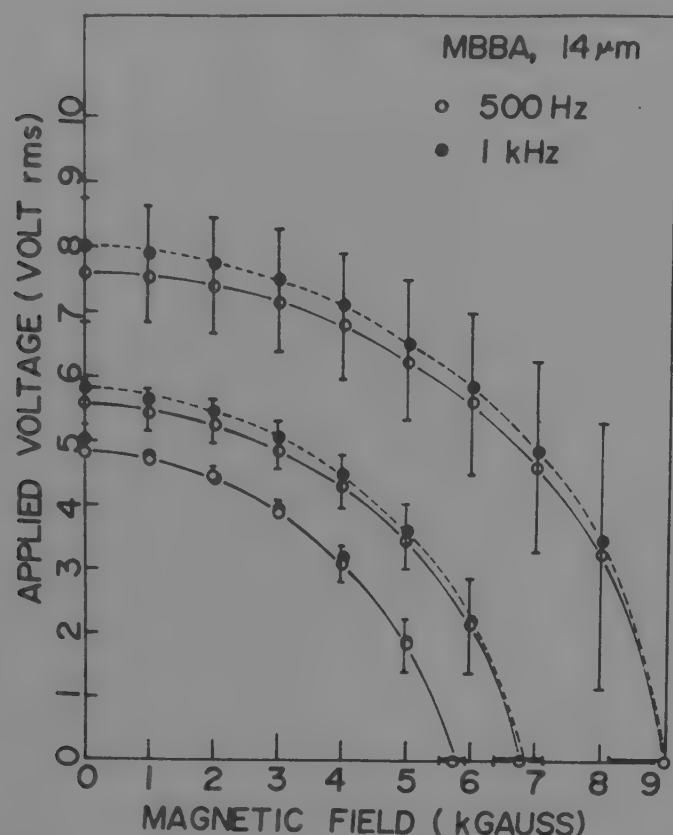


Fig. 4 Positions of the optical transmission peaks (first, second, and third, with crossed analyzer) when AC voltage is varied with the magnetic field fixed. Almost identical results are obtained when the magnetic field is varied with the AC voltage fixed. The bar represents the half maximum width of the peaks for 500 Hz data points (open circles).

with the applied voltage fixed, an almost identical results were obtained. The rigorous analysis of the data in terms of the elastic constants<sup>3,6</sup> is not complete at this time, and is beyond the scope of this paper. It will suffice to note that the simultaneous application of electric and magnetic field indeed lowers the critical field strengths as expected, but in a rather complicated way. The magnetic field needed for significant decrease of the threshold voltage is too big for a practical application. However, near the critical magnetic field, a small change in the external field affects the threshold voltage drastically. Conversely, near the threshold voltage, the critical field varies

rapidly with a relatively small change in the voltage. These effect may find a special application, for example, optical detection of field changes.

## 3.3 Tilting experiment

In an attempt to correlate the phase retardation  $\Delta\phi$  to the tilt angle  $\psi$  of the molecular axis with respect to the incident beam direction, the liquid crystal layers were rotated around a horizontal axis perpendicular to the incident beam. Assuming that the transmitted light intensity varies according to eq. (1), the phase retardation of  $\pi$ ,  $2\pi$ ,  $3\pi$ , and so on, were assigned to each maxima and minima of the transmission. The results of  $\Delta\phi$  vs.  $\psi$  for the cell thickness of 7, 15, 30, and 60  $\mu\text{m}$  are shown in Fig. 5. After

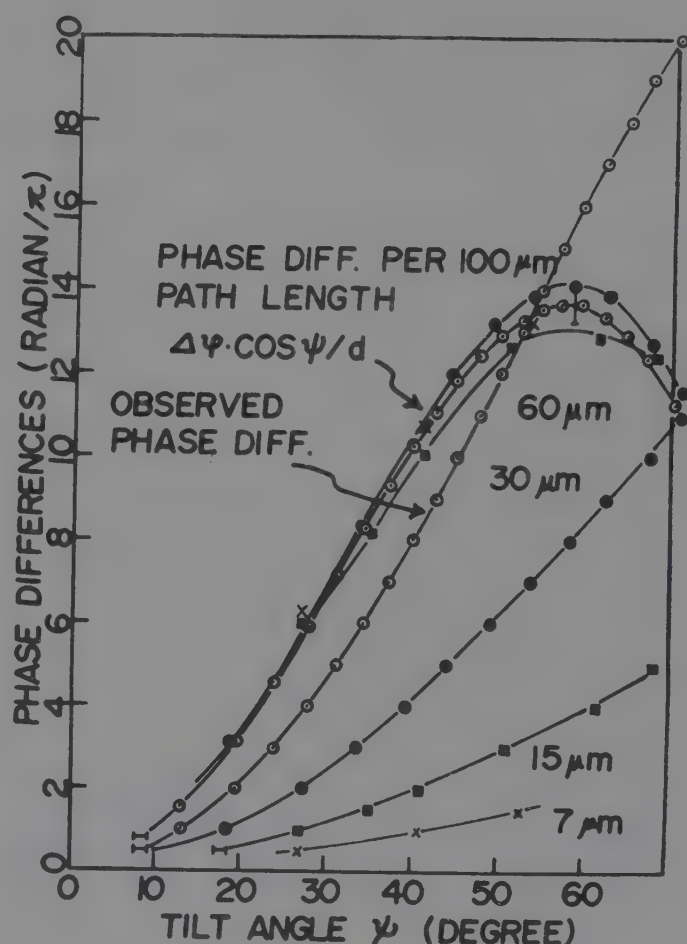


Fig. 5 The relative phase retardation of the vertically aligned MBBA layers vs. tilt angle  $\psi$  between the molecular axis and the incident beam direction. The relative phase retardation normalized to 100  $\mu\text{m}$  path length is also shown.

the effect of the increase in the path length with  $\psi$  are corrected for, the phase retardations are normalized to 100  $\mu\text{m}$  path length (simply as a matter of convenience). All the data points are seen to nearly fall on a single curve within the thickness



errors. Aside from the uncertainties at large angles, the curve can now be used to correlate the birefringence with the average tilt angle of the molecular axis with respect to the incident beam.

Qualitatively, the normalized data are consistent with the number of peaks observed for each cell thickness in electric and magnetic field effects. A distinct optical rotation of up to 16 degrees was observed in this case also.

#### §4. Summary

1. Despite our effort to align the MBBA molecules homeotropically with lecithin, there exists an "easy" direction along which the molecules tend to bend preferentially in the case of the electric field effect.
2. It has been established that there exists optical rotation in addition to the field-dependent birefringence in the deformation of vertically aligned nematic MBBA layers. At the moment, the optical rotation is believed to be due to the lack of the cylindrical symmetry of the MBBA molecules whose parallel arrays may not have a center of symmetry as Williams discussed in the case of PAA.<sup>4</sup>
3. In the optical transmission of the vertically aligned MBBA layers, the optical rotation is inseparably mixed with the linear birefringence effect. Either effect alone cannot satisfactorily account for the observed data.
4. The facts that the rms threshold voltage of the applied AC field is nearly independent of thickness and the frequency

below 5kHz, and increases abruptly above 10kHz may be an important clue in the understanding of the microscopic behavior of the molecular arrays.

5. The simultaneous application of the electric field indeed lower the critical field strength. This may find a special application.
6. The phase retardation vs. tilt angle of the molecular axis with respect to the incident beam for various cell thickness can be normalized to a single curve. This curve can be used to correlate the phase retardation to the average tilt angle.

#### Acknowledgments

We wish to acknowledge the partial support of the Yonam Foundation. We also wish to thank Professor Hyuk Yu of University of Wisconsin for the stimulating discussions.

#### References

1. M.F. Schiekkel and K. Fahrenschon: Appl. Phys. Lett. **19** (1971) 391; SID Intern. Symposium Digest of Technical Papers **3** (1972) 98. R.A. Soref and M.J. Rafuse: J. Appl. Phys. **43** (1972) 2029.
2. F.J. Kahn: Appl. Phys. Lett. **20** (1972) 199.
3. I. Haller: J. Chem. Phys. **57** (1972) 1400.
4. R. Williams: J. Chem. Phys. **50** (1969) 1324.
5. U.S. Kim, Y.B. Chae, M.S. Jhon, and E.R. Kim: Synthesis, NMR, and HET conformation analysis of the liquid crystal MBBA and EBBA, presented at the 30th annual meeting (Korean Chemical Society).
6. H. Gruler, T.J. Scheffer, and G. Meier: Z. Naturforsch. (to be published in 1973).



# Display Device 에의 液晶의 應用\*

丁 元\*\* · 姜 光 男

## 1. 序 論

液晶이란 주로 긴 사슬모양의 有機化合物 分子에서 固體와 普通의 等方性液體와의 中間 狀態로 混濁한 流體相이 存在하여 液體처럼 流動하지마는 分子들 사이의 配列은 維持되어 結晶固體에서와 같은 異方性を 갖는 狀態를 말한다. 그러므로 한마디로 異方性液體(anisotropic liquid) 또는 mesophase 라고 말할 수 있다.

이와 같은 物質이 처음으로 發見된 것은 1888 年 Austria 의 植物學者 Reinitzer 가 cholesteryl benzoate 라는 有機化合物이 두個의 融點을 갖는다는 것을 알게 되었을 때이다. 이 物質은 室溫에서는 固體이고 145°C에서 一旦 녹아서 混濁한 液體가 되는데 이것을 더 加熱하면 179°C에서 다시 한번 相轉移가 일어나서 맑은 液體로 바뀐다. 物理學者 Lehmann 은 이 特異한 液體狀態가 光學的 異方性を 나타내는 것을 알아내고 液體와 固體의 性質을 다 갖추고 있는 狀態라는 意味에서 이것을 液體結晶(liquid crystal)이라는 一見 矛盾된 이름을 붙였다. Reinitzer 의 發見以後 數 많은 物質에서 液晶狀態가 發見되었고 現在 有機化合物 200個中에 하나 程度의 比로 液晶物質들이 알려져 있다. 이들 液晶物質은 거의 모두 작대기모양(rod like)의 긴 分子들이며 液晶特有의 異方性は 이들 分子들이 나란히 配列하기 때문이라고 理解되고 있다.

이와 같은 液晶狀態가 溫度變化 때문에 생기는 경우에는 이것을 **thermotropic** 液晶이라고 부르고, 有極性溶媒에 適當한 濃度로 溶解시켰을 때 생기는 경우에는 **lyotropic** 液晶이라고 부른다.

液晶物質에 對한 知識이 蓄積됨에 따라서 生物體의 細胞膜도 一種의 液晶狀態이며 液晶이 生命現象과 密接한 關係를 가지고 있다는 것이 알려졌다. 또 하나의 卑近한 例로는 비눗물이 **lyotropic** 液晶이다.

1922年 Friedel 은 液晶物質을 그 分子配列狀態에 따라서 **nematic**, **smectic**, **cholesteric** 의 세 가지 種類로 分類하였다. 即, 그림 1에서 보는바와 같이 **nematic** 液晶은 그 分子들이 一次元的 秩序만을 維持하고 配列되어 있는 狀態이고 **smectic** 液晶은 그 分子들이 가로 方向으로 二次元的으로 面을 形成하고 이 面들이 規則적으로 쌓인 配列을 하고 있다. 한편 **cholesteric** 液晶은 分子들이 세로 方向으로 平面狀으로 配列하고 分子軸이 조금씩 廻轉하면서 겹쳐지고 이 廻轉의 pitch가 一定하게 維持되는 配列을 하고 있다. **Nematic** 液晶에 對해서는 아래에서 詳述하겠고 **smectic** 液晶은 細胞膜이나 비눗물膜에서 흔히 볼 수 있고 化學工業에서 表面活性劑로 널리 使用되고 있다. **Cholesteric** 液晶中에 그 pitch가 可視光線波長과 비슷한 것은 그 特有한 色彩를 나타내고 溫度나 壓力, 電氣場에 의해서 그 pitch가 달라지는데 따라서 色彩變化를 나타낸다.

最近 有機合成技術이 發展함에 따라서 여러가지의 새로운 液晶物質이 合成되었고, 또 이와 併行하여 原子核磁氣共鳴과 같은 새로운 有機分析方法으로 이들 液晶物質分子的 構造가 研究되고 分子軌道論에 의한 構造의 解明이 試圖되고 있으

\*이 記事의 土臺가 된 “Nematic 液晶의 物理的 性質에 關한 研究”는 蓮庵文化財團의 研究費支援에 의하여着手되었음을 明記하고 여기에 謝意를 表하는 바이다.

\*\*正會員, 韓國科學技術研究所 半導體材料研究室  
Semiconductor Materials Lab., Korea Institute of Science and Technology.

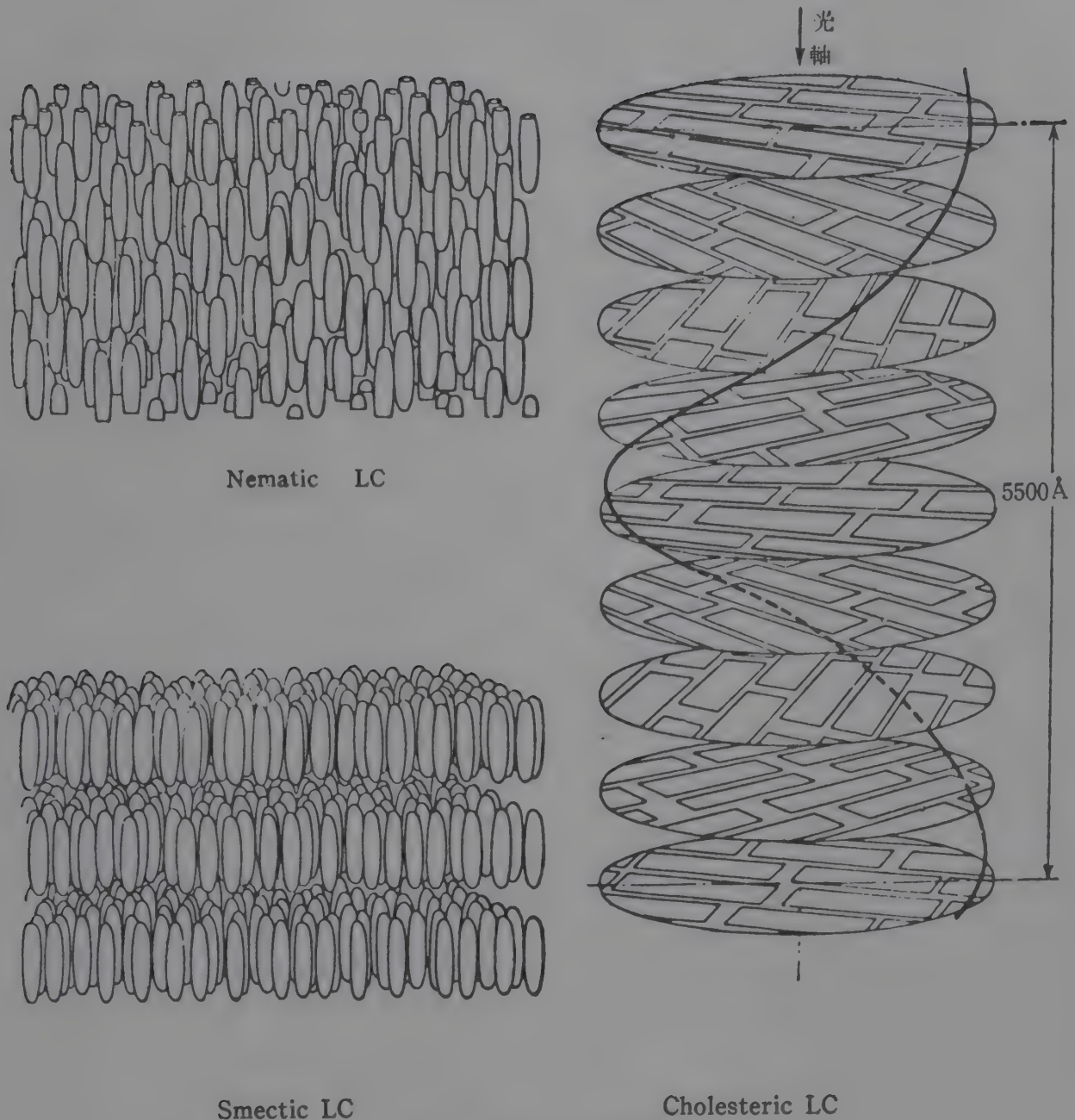


그림 1. 液晶分子의 配列

며, 液晶分子間의 相互作用, 彈性體理論에 의한 液晶의 形態學, 熱力學 및 統計力學的인 相轉移 現象, 또한 液晶의 電氣磁氣學的 性質과 電氣場 이나 磁氣場 또는 變形力場에 의한 液晶의 不安 定性(instability)은 有機化學 및 理論化學의 研 究課題로 關心이 集中되고 있다. 1965年 以來 Kent State University의 Liquid Crystal Ins- titute 主管으로 隔年 International Liquid Cry- stal Conference가 開催되고 있다.

1960年代 後半期에 이르러 IC 技術의 發展과 더불어 桌上電算機나 數字式計測器와 같은 數字 式 電子裝置가 研究開發됨에 따라서 Nixie 管 螢 光表示管, filament 表示管, 發光다이오드(light

emitting diode) 表示方式과 같은 새로운 display device 方式이 차례차례로 開發되어 普及되었다.

1970年代 初期에 LSI 技術이 急激하게 發達하 여 電子裝置가 더욱 小型化되고 携帶用化 되어감 에 따라서 携帶用電算機, 電子손목時計, 携帶用 計測器의 數字式化가 實現段階에 到達하여 새로 운 表示方式의 開發이 促求되었고 液晶의 電氣光 學的 效果를 電子裝置表示方式에 應用할 可能性 이 注目되어 새로운 液晶의 開發과 液晶表示方式 의 研究가 加一層 促進되고 있다.

最近 數年동안에 液晶을 利用한 表示裝置의 여 러가지 方式의 開發과 變遷을 年代順으로 列記해 보면 表1과 같다.



이러한 液晶表示方式의 特徵은 (1) 放電管方式에 比해서 낮은 電壓에서 動作하여 IC에 直結할수 있고 (2) 消費電力이 LED 方式보다 越等하게 작고 (3) 數字의 크기나 모양의 design에 制限이 없다는 點이고 또한 (4) 光의 散亂이나 透過를利用하기 때문에 어두운 곳에서는 自體發光方式에 比해서 contrast가 떨어지지마는 直射光線아래와 같은 밝은 곳에서는 周圍가 밝을수록 contrast가 좋아진다는 點이다. 特히 消費電力面에서 電子손목時計의 數字表示에는 液晶表示方式이 가장 有望視되고 있고 또 이미 2,3 個會社에서 試作品을 내어놓고 있는 段階이다. 表2에 위에 말한 各種表示裝置의 特性을 要約比較해 보았다.

液晶表示方式에 關해서는 最近 數年동안에 老대한 研究結果가 蓄積되어 筆者들이 參照한 主要論文만세어도 60篇이 넘고 있고 또 이에 對한 綜合解說記事도 10篇이 넘는다. 이러한 研究動向의 全貌를 紹介한다는 것은 不可能한 일이므로 主要文獻을 附錄으로 列舉하기로 하고 여기에서는 主로 電子工學分野의 讀者를 對象으로 하고 本研究室에서 그동안 液晶의 物理的性質의 測定研究를 遂行해 온 經驗을 土臺로 하여 電子裝置表示方式에의 應用에 가장 直接的으로 關聯되는 資料들만을 重點的으로 紹介하고 筆者들의 測定結果의 一

部도 紹介하고자 한다.

## 2. 室溫液晶物質

現在 display device에 實用化되고 있는 液晶物質은 거의 全部가 thermotropic nematic 液晶이다. Nematic과 cholesteric 液晶의 混合物를利用한 記憶方式이나 情報貯藏方式에 對해서는 뒤에서 言及하겠고 여기에서는 thermotropic nematic 液晶만을 다루기로 한다.

純粹한 物質로 室溫에서 nematic 液晶狀態를 갖는 것으로 最初로 알려졌고 따라서 그 物性이 가장 잘 알려져있는 物質은 N-(p-methoxybenzylidene)-p-n-butylaniline(MBBA)이다. 그 化學構造式은  $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ 이며  $19^\circ\text{C}$ 에서 固體→液晶 轉移가 일어나고  $45^\circ\text{C}$ 에서 液晶→等方性液體 轉移가 일어난다. 이때의 示差溫度分析結果는 그림 2와 같다. 이 物質의 合成方法과 精製方法은 Kashnow and Cole<sup>[28]</sup>이 比較的 仔細히 報告하고 있다. 本研究所에서도 有機合成研究室의 蔡永福博士팀이 이것을 合成·精製하여 核磁氣共鳴으로 그 構造를 確認하고 分子軌道論計算에 의하여 二個의 benzene 環의 面이 約 30度 틀어져 있음을 알아냈고 이것

表 1. 液晶 Display Device의 여러가지 方法

年 代	液 晶 (1)	効 果 (2)	研 究 機 關
1964	C	熱	Westinghouse
1966	C	電氣場	Westinghouse
1968	N(n 型)	電氣場·電流(DS)	RCA
1968	N, C 混合	電氣場	RCA
1969	N	電氣場(GH)	RCA
1971	N(n 型)	電氣場(DAP, DVN)	Telefunken
1972	"	"	日本三菱電機
1971	C	電氣場, 相變化	Xerox
1972	N(p 型)	電氣場(FE, DTN, BR)	LIXCO, Hoffmann, Leica-Maxson, 日本理化研
	N(n 型)	電氣場·熱	日本京都大
	N, C 混合	電氣場·熱	BTL

(1) C=Cholesteric, N= Nematic.

(2) DS=Dynamic Scattering, GH=Guest-Host, DAP=Deformation of Aligned Phases of Nematic, DVN=Deformation of Vertically Aligned Nematic, FE=Field Effect, DTN= Deformation of Twisted Nematic, BR=Birefringence.



表 2. Performances of Various Displays

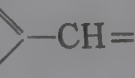

Display Devices	Response Time	Operation(cm <sup>2</sup> )		Light Output	Color	Impedance (ohms)
		Voltage	Watts			
Neon	100μs	180	0.5	Low	Red-Orange	100k
Fluorescent Segment	10μs	25	0.2	Low	Blue-Green	1 to 10k
L.E. Diode	1μs	5	5	Medium	Red	5
Nematic LC Scattering Mode	5ms	25	10 <sup>-4</sup>	None	Yellow or White	1M
Nematic LC Guest-Host	10ms	50	10 <sup>-4</sup>	"	Primary Colors	1M
Nematic LC Birefringence	10ms	3-5 20-25	10 <sup>-4</sup> -10 <sup>-5</sup>	"	Can be voltage controlled over the visible spectrum	1M
Cholesteric LC	10ms	80-100	10 <sup>-3</sup>	"		100M
Cholesteric LC Thermal Mode	100ms	—	10 <sup>-3</sup>	"		—



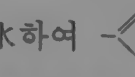
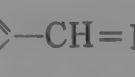
LE: Light Emitting  
LC: Liquid Crystal

J.L. Fergason et al.: Electro-Technology, Jan. 1971, p. 41.

이 比較的 낮은 溫度에서 液晶狀態를 갖는 原因 이라고 생각된다.〔C7〕 電氣比抵抗을 測定하여 그 純度の 尺度로 잡고 있으며 25°C에서 5×10<sup>10</sup> ohm-cm의 것이 市販되고 있고 이것을 더 精製 하여 5×10<sup>11</sup> ohm-cm의 것을 얻을수 있다. 1972 年末 現在 Princeton Organics에서 5×10<sup>10</sup> ohm-cm 純度の 것을 5g 當 60弗에 市販하고 있고〔C10〕 Eastman Organic Chemicals에서는 5g 當 12. 35弗로 供給하고 있다〔C8〕. 本研究室에서의 液晶 研究도 MBBA를 主對象으로 하고 있다.

MBBA는 C—O—C와 C=N—C 結合의 電 荷分布에 따르는 電氣雙極子能率의 總和가 分子 의 長方向(分子軸)에 거의 垂直하게 생긴다. 그 리하여 1kHz 近傍의 低周波數에서 分子軸方向의 誘電常數는 ε<sub>p</sub>=4.75~4.95이고 그 直角方向으로 는 ε<sub>a</sub>=5.25~5.26이다.〔D10,H4〕 이와 같이 誘 電常數의 異方性이 陰性(negative anisotropy)이 라는 意味에서 이 物質은 n-type nematic(N<sub>n</sub>)라 고 부른다.

MBBA에서 methoxy 基(CH<sub>3</sub>O—)를 ethoxy 基(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O—)로 바꾸어 놓은 EBBA, N-(p-ethoxy benzylidene)-p-n-butylaniline: CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O ——CH=N——C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>도 MBBA와 비슷한 性質을 가지고 있고 35°C와 80°C 사이 에서 n-type nematic 液晶狀態를 갖는다. MBBA 와 EBBA를 55:45로 混合한 共融物質은 그

融點이 -20°C 以下로 내려가서 -20°C와 50°C 사이에서 液晶狀態를 維持하여 液晶 display 實 用化에 가장 有望視되고 있다. 相轉移溫度和 混 合比의 關係는 그림 3과 같다. MBBA와 EBBA 와 같은 所謂 Schiff 基化合物은 그 合成過程에서 ——CH=O 基와 NH<sub>2</sub>——基에서 脫 水하여 ——CH=N——의 CH=N 2重結合을 形成하므로 다시 水分을 吸收하여 分 解하는 傾向이 있어서 濕氣에 弱하다는 短點 이 있다. 中間 bridge 基를 —COO—나 —CH =CH—로 바꾸어 보려는 實驗이 試圖되고 있으 나 現在 公表된 結果로는 모두 液晶溫度가 室溫 보다 훨씬 높다. 密封한 液晶 display 의 有用壽 命은 1萬時間(1年 2個月)程度로 推算되고 있다.

이 밖에 現在 市販되고 있는 室溫 n-type ne-

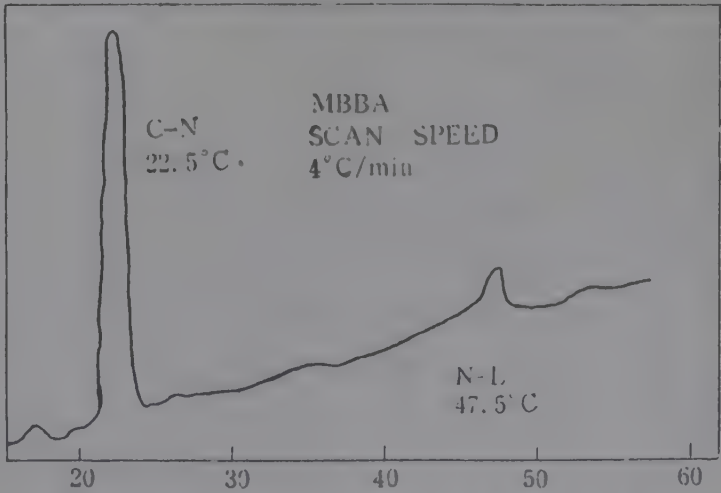


그림 2. MBBA의 相轉移(示差溫度分析結果).

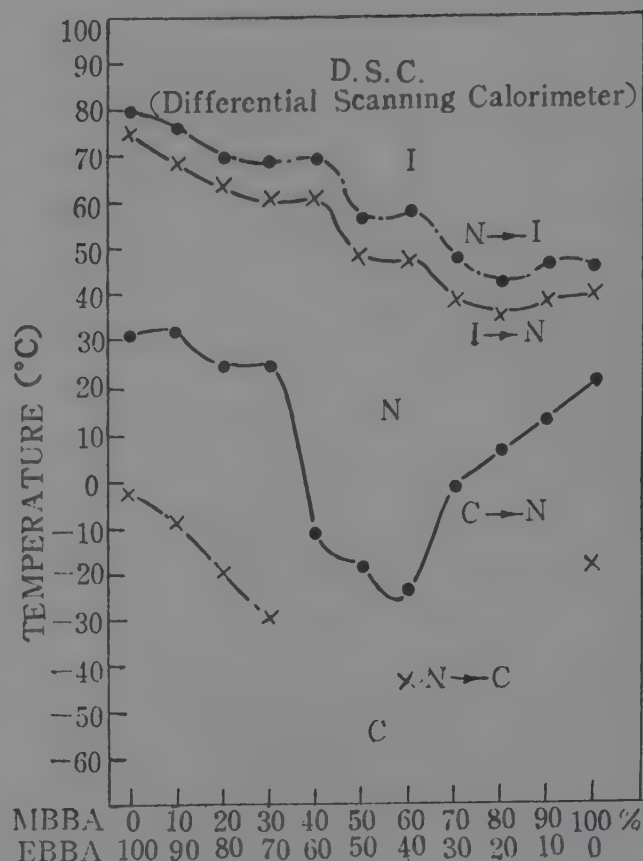
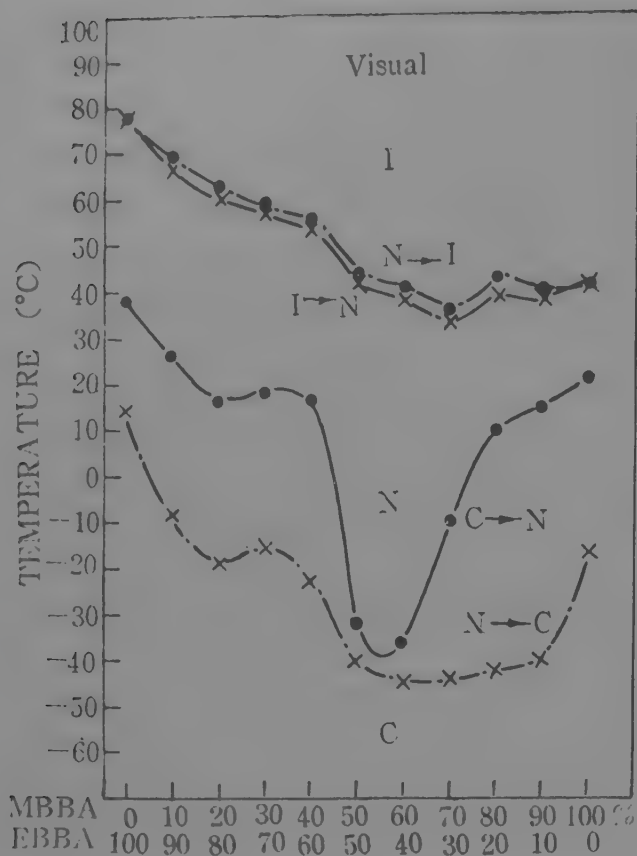
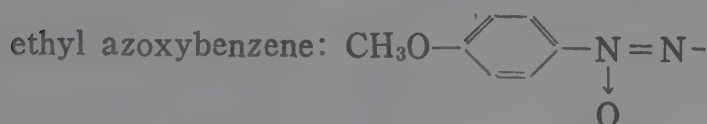


그림 3. MBBA-EBBA 混合物の 相轉移(Ref. L2)

matic 液晶으로는 Merck 會社에서 開發한 azoxybenzene derivative 들이 NLC N4(16~76°C), NLC N5(-5~75°C)라는 商品名으로 5g當 20弗 内外의 價格으로 供給되고 있다. NLC N4는 4-methoxy 4'-n-butylazoxybenzene:  $\text{CH}_3\text{O}-$



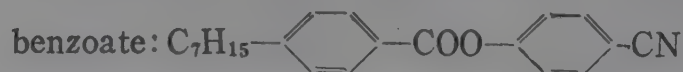
(16~76°C)이고 NLC N5는 4-methoxy 4'-ethyl azoxybenzene:  $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_5$ 와  $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_5$ 의 共融混合物(-5~75°C)라는



것만이 밝혀져 있고 誘電常數나 化學的 安定度에 對해서는 資料가 나와있지 않다. 이 以外에도 液晶溫度가 높은 物質에 化學反應을 이르지 않고 共融하는 여러가지 化合物을 配合하여 液晶溫度

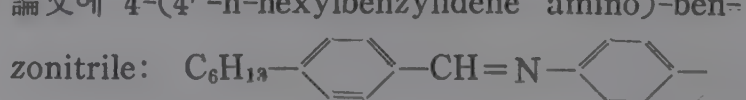
를 室溫以下로 降下시키는 方法이 있겠으나 이들의 組成이나 物理的性質은 各會社의 秘密로 公開되지 않고 있다.

한편 低周波數에서의 分子軸方向의 誘電率이 큰 p-型 nematic( $N_p$ ) 液晶들은 그 化學構造式과 混合比들이 發表된 것이 몇가지 있으나 그 合成方法은 公開되어 있지 않다. 그 代表的인 例는 Boller, Scherrer, Schadt, and Wild<sup>[H3]</sup>에 의해서 發表된 것으로 4'-cyanophenyl-4-n-heptyl benzoate:  $\text{C}_7\text{H}_{15}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$



25~50°C 사이에서  $\epsilon_p=20\sim21$ ,  $\epsilon_n=6\sim7$ 의 p-type nematic 液晶을 얻었다고 한다. 또 같은 論文에 4-(4'-n-hexylbenzylidene amino)-benzonitrile:  $\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$

와 4-(4'-n-propylbenzylidene amino)-benzonitrile:  $\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$ 을 2:1로 混合하여 -30°C~62°C에서 液晶狀



을 2:1로 混合하여 -30°C~62°C에서 液晶狀



態를 갖는 物質을 얻었다는 것도 發表되어 있다. 이 以外에 Schadt and Helfrich<sup>[H1]</sup>는  $R-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{CH}=\text{N}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{CN}$  構造에서  $R_1=n-\text{C}_4\text{H}_9\text{O}-$ ,  $R_2=n-\text{C}_6\text{H}_{13}-$ ,  $R_3=n-\text{C}_7\text{H}_{15}-\text{COO}-$ 의 세가지를 置換한 物質들을 1:1:1로 混合하여  $20^\circ\sim 94^\circ\text{C}$  사이에서 液晶이 되는 物質에 對해서 그 電氣光學效果를 報告하고 있다. 이들 物質은 모두  $-\text{C}\equiv\text{N}-$ 의 강한 電氣雙極子能率이 分子軸方向으로 配列하고 있어서  $\epsilon_p=20\sim 21$ 이라는 큰 誘電常數를 갖고 있다. 이들 物質은 아직 商品으로 供給되고 있지 않으며 그 合成과 精製가 매우 힘들다. 本研究所 有機合成研究室에서 이들의 合成을 試圖하고 있으나 아직 所期의 成果를 거두지 못하고 있다.

n-type 와 p-type nematic 液晶은 위에서 말한 바와 같이 低周波數에서의 誘電常數의 異方性이 陽陰으로 區別되며 交流電氣場內에서의 分子軸의 配列이 달라지지 않는 可視光波長領域의 周波數에서의 光學的異方性은 모두 陽性이라고 생각되고 ( $\epsilon_p(\omega)\gg\epsilon_n(\omega)$ ) 따라서 液晶分子들의 光學的性質은 單一軸性結晶에서와 같다고 생각하고 있으나 이點에 對해서는 뒤에 다시 言及하겠다.

### 3. 液晶 Display Cell

液晶의 電氣光學效果를 測定하기 위해서는 透明電極物質을 입힌 유리板 두장사이에 液晶을 채우고 密封하여 cell을 만든다. 유리基板은 顯微鏡用 slide glass 와 같은 光學平面 유리板을 쓰는데 液晶에 따라서는 普通의 soda 유리板은 多少 녹아 나와서 化學적으로 反應을 이르게 變質하는 수가 있다. Ampoule 用의 유리材質이 液晶 cell에 가장 適合하다고 한다.

透明電極物質로는  $550^\circ\text{C}$  로 加熱한 유리板위에  $\text{SnCl}_4$  100 gr 와  $\text{SbCl}_3$  1 gr 을  $\text{HCl}$  40 cc 에 溶解시키고 蒸溜水로 3倍로 稀釋하고 微量의 methyl-alcohol 을 添加한 溶液을 15秒 동안 噴霧하여  $\text{SnCl}_4$ 를 高温分解(pyrolysis)시켜  $\text{SnO}_2$  膜을 입히는 方法이 가장 손쉬운 方法이다. 均一하게 微小水滴으로 噴霧하고 또 反應溶液蒸氣가 加熱된 유리板에 接觸하기 前에 豫熱되도록 注意함으로

써 좋은 透明電極膜을 얻을 수 있다. 여러가지 比抵抗의  $\text{SnO}_2$  膜을 미리 입힌 유리板이 NESAGlass 라는 商品名으로 市販되고 있다. 高温分解 方法에 의하지 않고 眞空蒸着方法으로  $\text{SnO}_2$  膜을 입힌 것은 可視光透過特性和 電氣傳導度가 優秀하여 NESATRON glass 라는 이름으로 Pittsburgh Plate Glass Industries, Inc. 會社에서 販賣되고 있다.  $\text{InO}_2$ 를 眞空蒸着한 것도 化學的安定度와 電氣傳導度가 좋다고 알려져 있다. 反射型의 경우에는 電極의 한 쪽을 金屬蒸着膜을 써서 거울을 兼用시킨다. 金屬에 따라서 液晶物質과 反應하는 경우가 있으며 金과 크롬의 合金을 쓴다고 하나 合金組成이나 實際被覆方法은 公開되어 있지 않다. 液晶物質의 化學作用으로 보아 金屬酸化物的 透明電極膜이 가장 널리 쓰이고 있다.

透明電極膜을 文字나 數字表示를 위하여 願하는 pattern으로 蝕刻하는 方法은 photoresist나 接着테이프를 保護膜을 입힌 다음 (1) 電解還元方法으로 金屬酸化물을 金屬으로 還元하여 酸으로 處理해서 除去하는 方法과 (2) thiocyan 酸나 트롬과 개미酸나트륨의 混合物을  $400^\circ\text{C}$  에서 熔融시킨 것으로 處理하여 露出된 金屬酸化물膜을 除去하는 方法(日本特許 昭 44-14830)이 알려져 있다. 電解還元方法은 電極膜의 溶解가 電解液 液面附近에서만 進行하는 傾向이 있고 이部分이 除去되고 나면 나머지 部分은 電氣的으로 接觸이 안되므로 除去되지 않고 남는다는 短點이 있다. (2)의 方法은 大量處理에 適合하지 않는 普通의 保護膜이  $400^\circ\text{C}$  에서의 高温處理에 견뎌 낼수 없으므로 銅을 化學鍍金한 위에 크롬을 電氣鍍金하여 保護膜을 補強해야 된다. 또한가지 方法은 (3) 透明電極膜을 입히기 前에 이것을 除去할 部分에 크롬을 選擇적으로 입히고(또는 크롬을 입힌 다음 透明電極膜이 必要한 部分만 크롬을 除去하고)그 위에 透明電極膜을 입히고 透明電極膜의 pin-hole을 통해서 酸으로 크롬을 除去하여 이部分의 透明電極膜이 유리板에서 뜨게하여 벗겨내는 方法인데 미리 크롬을 입혀야 하고 하나 하나 벗겨야 하기 때문에 大量處理에는 適合하지 못하다. 本研究室에서 찾아낸 方法(特許出願 1973-383號)은 (4) 透明電極膜위에 保護膜을 입힌 다음 Zn나 그



amalgam과 같은 活性金屬을 接觸시키고 鹽酸으로 處理하면 化學作用으로 金屬酸化物이 金屬으로 還元되어 透明電極膜이 아주 손쉽게 除去된다.

願하는 pattern으로 透明電極膜을 입힌 유리板은 다시 液晶分子의 配列을 均一하게 하는 特殊處理를 해야 된다. 液晶分子를 유리板面에 平行하게 一定한 方向으로 配向(homogeneous alignment)시킬 때에는 脫脂綿으로 配向시키려는 方向으로 고르게, 힘차게 문질러주는 方法이 쓰이고 있다. 이때 液晶物質을 潤滑劑로 쓰기도 한다. 이러한 處理에 의해서 液晶分子가 配向되는 機構는 아직도 完全히 理解되지 않고 있다. 液晶分子를 유리板面에 垂直하게 配列(homeotropic 또는 vertical alignment)시키기 위해서는 lecithin 이나 HTAB(hexadecyltrimethylammonium bromide)와 같은 表面活性劑(surfactant)의 얇은 膜을 입힌다. 유리板에 바로 바른 다음 닦아내는 方法도 있고 液晶物質에 0.5% 添加하기도 하며 클로로포름에 2% 溶解시킨 溶液에 유리板을 5分間 담가 두었다가 말린 다음 닦아내는 方法도 報告되고 있다 [15].

이와 같은 表面處理를 마친 유리板 두장을 普通 10  $\mu\text{m}$  內外의 mylar spacer를 끼워서 接着劑로 假封하고 말린 다음 液晶에 接觸시켜 毛細管形象으로 유리板사이에 스며 들어가게 하고 密封한다. 接着劑로는 epoxy resin을 쓰고 있으나 接着劑나 그 溶媒의 蒸氣가 液晶物質과 反應하는 수가 있으므로 細心한 注意가 必要하고 또 密封層의 水分透過度가 液晶 cell의 有用壽命을 支配하므로 接着劑의 選擇에도 많은 經驗이 必要하다. 最近에는 適當한 合成樹脂를 spacer로 쓰고 이것을 加熱하여 密封하는 方法도 研究되고 있고 또 低溫에서 녹는 유리로 密封하는 方法도 試圖되고 있다.

#### 4. 液晶層의 電氣光學效果

液晶 cell의 透明電極사이에 電壓을 걸었을 때 液晶層의 光學的 性質 即 電氣光學效果는 다음의 여섯가지로 分類할 수 있다. [13] 即 (1) domain formation, (2) dynamic scattering(DS), (3) guest-host interaction(GH), (4) fast turn-off

mode, (5) twisted structure effect, (6) deformation of aligned phases(DAP)이다.

(1) Domain formation은 誘電常數와 電氣傳導度의 異方性으로 말미암아 電氣場內에서 hydrodynamic instability가 誘起되어 液晶分子의 渦流運動이 일어나서 작은 區域들로 分割되는 現象이며 連續彈性體理論으로 定量的으로 說明되고 있다 [17]. 이때 생기는 domain 무늬는 낮은 電壓에서는 顯微鏡으로 判別할 수 있다. 電壓이 높아지면 domain이 더욱 細分되고 그 크기가 可視光線波長에 가까워지면 平行單色光線을 쏘일때 이들 domain 境界에서의 回折로 直線上의 光點이나 格子모양의 干涉斑點이 投影되는 것을 볼 수 있다. 白色光線의 경우에는 波長에 따라 斑點의 位置가 달라지므로 여러가지 色彩가 번진 무늬가 나타난다.

(2) Dynamic scattering은 domain formation 段階에서 電壓이 더 높아지면 液晶物質에 包含된 不純物 ion에 의한 電氣傳導가 일어나고이에 따르는 液晶分子의 torque로 亂流(turbulence) 現象이 나타나 白濁해지고 光이 散亂되는 現象이다 [18] (그림 4). 이와 같은 動的散亂現象은 液晶表示方式에서 가장 먼저 實用화된 方式이며 RCA에서 透過型和 反射型の 두가지를 市販하고 있다. 動作電壓은 不純物含有量에 따라서 다르지마는 15 V 內外이다. 0.1 乃至 1  $\mu\text{A}$  程度의 電流가 흘러야 되므로 適當한 添加物質에 의하여 電氣傳導度를 調節함으로써 動作電壓을 낮게 할 수 있다. 그리고 이 방식에 의한 display의 contrast도 液晶分子의 配列과 添加物質에 의하여 向上시킬 수 있다. Kurabashi, Sasaki, and Takagi는 APA PA 液晶(81.5 $^{\circ}$ ~108 $^{\circ}$ C)의 경우 dodecyl isoquinolonium bromide를 0.5~1% 添加하여 contrast를 顯著하게 높게 할 수 있었다고 報告하고 있다. [21] 電壓이 걸리지 않은 部分의 透過度는 液晶分子의 配列이 잘되어 있을수록 커지므로 유리板과 透明電極膜의 表面處理에 의하여 contrast를 좋게 할 수 있다. [23]

直流電壓으로도 dynamic scattering이 일어나나 透明電極附近에 不純物 ion이 蓄積되어 polarize 될 것이 豫想되며 液晶物質의 有用壽命이

顯著하게 短縮된다는 것이 알려져 있다. 交流電壓으로 動作시키는 경우에도 그 波形이 完全히 對稱的이 아니면 動作壽命에 影響을 미친다고 한다. RCA 나 OPTEL 會社에서 市販하고 있는 液晶 display cell의 保障壽命은 1萬時間이 지마는 直流電壓으로 動作시키는 경우에는 5千時間으로 잡고 있다.

交流電壓으로 動作시킬 때 그 周波數가 너무 높으면 dynamic scattering이 抑制된다. 이 cut-off 周波數는 液晶物質의 純度和 密接한 關係가 있으며  $5 \times 10^{11}$  ohm-cm 程度에서는 數百 Hz 이고 普通純度에서는 數 kHz 이다. 이와 같은 cut-off 現象을 거꾸로 利用하여 여러個의 display cell을 2個의 周波數로 動作시켜서 multiplexing 하여 數字 4個의 경우에 導線의 數를 36個에서 12個로 줄일 수 있는 方法이 發表되고 있다. [E6]

다른 液晶 display 方式에서도 共通的인 特性이지마는 特히 dynamic scattering에 있어서 液晶物質의 粘性때문에  $\sigma^{-1/2}L$  ( $\sigma$ 는 電氣傳導度,  $L$ 는 cell 두께)에 比例하는 relaxation time이 따르

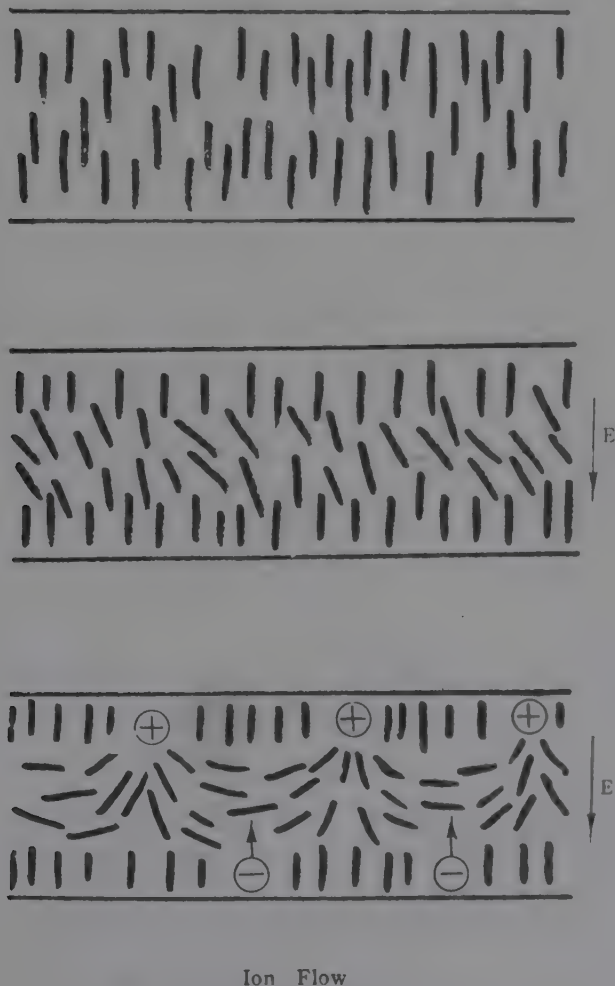


그림 4. Dynamic scattering.

게되어 電壓을 걸었을 때 數十msec 程度의 delay time이 있고 數十乃至 數百 msec 程度의 rise time이 지난 다음에 光의 散亂이 일어나고 또 電壓을 除去했을 때 數百 msec 程度의 decay time이 따른다는 것이 또 하나의 問題點이다. 添加物質에 의하여 電氣傳導度を 높이고 또 粘性을 調節하면 液晶溫度가 내려갈 뿐아니라 이러한 time constant를 短縮시킬 수 있어서 이 方面의 研究가 活潑히 進行되고 있다. 이러한 比較的 느린 response 特性은 multiplexing 하는데 適合하다고 볼 수 있다. 電流電壓特性, 光의 透過率 對 電流密度特性 등은 原文獻을 參照하기 바란다.

(3) Guest-host interaction은 液晶物質에 二色性染料物質을 添加하면 染料物質分子가 液晶分子와 함께 配列하여 電氣場에 의한 液晶分子의 再配列로 色彩를 바꿀 수 있다는 性質을 利用한 color switching 表示方式이다 [F] (그림 5). 適當한 染料物質을 選擇함으로써 여러가지 色彩를 낼 수 있다는 融通性이 있다. 그러나 液晶分子와 染料物質과의 化學反應의 可能性에 細心한 注意가 必要하며 實用化段階까지는 많은 開發研究가 必要하다.

(4) Fast turn-off mode는 dynamic scattering 過程에서 짧은 電壓 pulse나 一定周波數의 cw signal을 걸어서 液晶分子들을 配向시킴으로써 電氣傳導에 의한 torque를 抑制하고 液晶分子配列 domain의 振動을 誘起하여 dynamic scattering에서와 같은 白濁이 일어나되 decay time(또는 turn-off time)이 1 msec 이하로 짧게 하는 새로운 方式이다. [G] 이와 같은 domain oscillation은 一種의 parametric excitation 때문이라고 생각되고 있다. 이와 같은 光散亂方式은 一定周波數範圍內에서만 나타나고 이보다 낮은周波數에서는 decay time이 顯著하게 길어지고 이보다 높은 周波數에서 光散亂이 일어나지 않는다. 이 周波數範圍는 液晶物質의 純度나 溫度, 電氣傳導도에 依存하고 電氣傳導도가 커질수록 周波數가 높아지며 電氣傳導도가 너무 커지면 이 效果가 나타나지 않는다. 이 方式은 매우 興味있는 效果이기는 하나 動作電壓이 높다( $12.5 \mu\text{m}$  두께 일 때 85 Vrms)는 것이 實用化에 있어서의 短點



이다.

(5) Twisted structure effect는 表 1에서 言及한 바와 같이 當初 field effect라고도 불리우고 deformation of twisted nematic, birefringence effect라고도 불리우는 方式으로 電極面에 平行한 一定한 方向으로 液晶分子를 配向하도록 (homogeneous alignment) 表面處理한 玻璃板 두 장을 配向方向이 直角이 되도록 對置시켜서( $90^\circ$  twist) cell을 만들면 直線偏光이 이 cell을 通過하는 사이에 液晶分子軸을 따라서 偏光軸이  $90^\circ$ 度 廻轉하는 效果를 利用한 方式이다(그림 6). 여기에 電壓을 걸면 p-type nematic 液晶의 경우 電極雙極子能率의 方向과 分子軸의 方向이 거의 一致하므로 分子軸이 電氣場方向으로 再配向하게 되어 液晶分子의  $90^\circ$  twist 된 配向이 무너진다 (deformation). 이에 따라서 偏光軸의 廻轉이 보

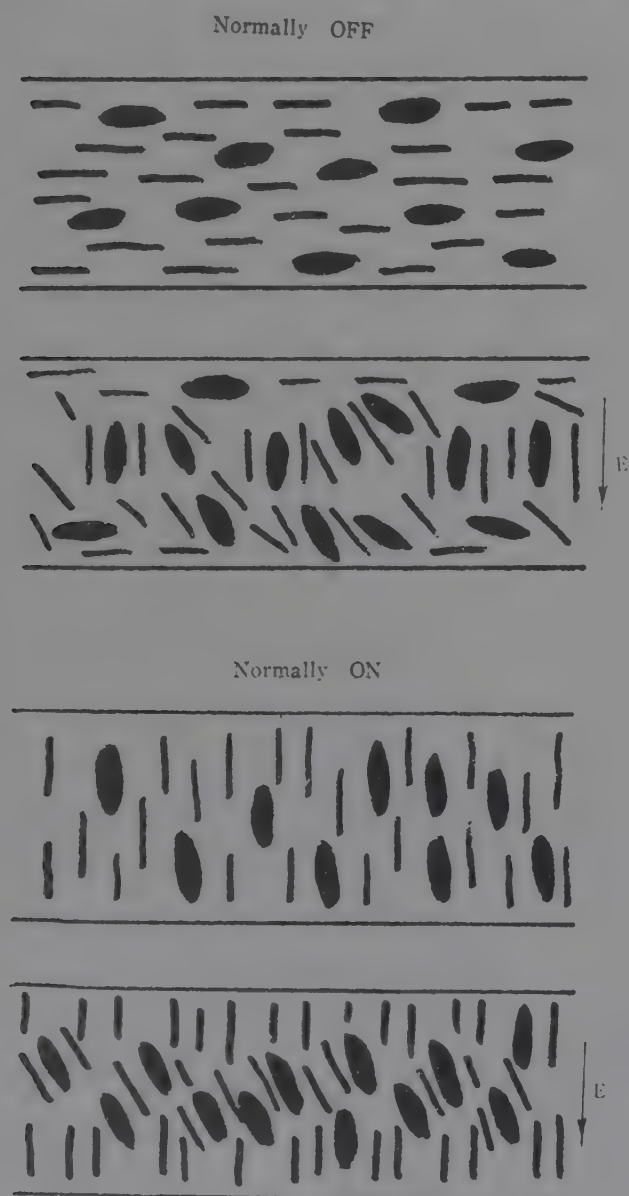


그림 5. Guest-Host Interaction.

다 작아지고 電壓이 充分히 높아지면 偏光廻轉이 없어져 버린다. 그러므로 偏光板과 檢光板(analyzer)를 直交시킨 경우에는 透過하던 光線이 電壓에 의하여 遮斷되고 反對로 偏光板과 分析板을 平行하게 놓았을 때에는 遮斷되었던 光線이 電壓에 의해서 透過하게 된다. 이 方式은 偏光板 두 장을 液晶 cell의 앞뒤에 붙여야 된다는 短點이 있으나 偏光 polaroid 板을 選擇하기에 따라서 願하는 色彩를 낼 수 있고 또 背景과 數字의 色彩가 서로 補色이 되고 또 分析板의 方向에 따라 背景과 數字의 明暗을 交替할 수 있으며 이 效果의 문지방 電壓(threshold voltage)이  $2V$  以下일 뿐 아니라<sup>[H3]</sup> 이것이 完全히 電氣場效果이기 때문에 電力消耗이  $\mu W$  下이어서 電子손목時計用途로 가장 適合한 方式이다. 動作壽命도 dynamic scattering 方式에 比해서 越等하게 길 것으로 豫想된다. 이 方式에 適合한 p-type nematic 液晶을 合成하는 일과 電極表面處理方法과 適當한 偏光板物質을 選擇하여 色彩調和를 調節하고 contrast를 높게 하는 研究가 活潑하게 進展되고 있다. 그리고 液晶分子軸이 時計針方向으로  $90^\circ$  twist 해서 配列할 수도 있고 反時計針方向으로 twist 할 수도 있어서 그 境界가 肉眼으로 判別되고 色彩가 均一하지 않는 수가 있다. 液晶 cell內的 液晶分子全部가 한 方向으로 twist 되도록 하는 所謂 single domain 또는 "single crystal"로 만드는 方法도 研究課題의 하나이다.

(6) Deformation of vertically aligned phases도 deformation of twisted nematic에서와 같이 電氣場效果의 하나이지만 n-type nematic 液晶分子를 電極面에 垂直하게 配向(vertical 또는 homeotropic alignment)시킨 경우에 나타나는 效果이다<sup>[7]</sup>(그림 7). n-type nematic 液晶에서는 그 電氣雙極子能率が 分子軸에 垂直한 方向으로 놓여있으므로 電壓을 걸면 分子軸이 元來의 配列方向에서 기우러진다. 이 기우러지는 角度에 따라서 複屈折이 일어나고 正常光線과 異常光線の 位相差에 따라서 入射한 線偏光光線이 液晶層을 通過하는 동안에 偏光軸이 回轉하고 橢圓偏光이 되어서 나온다. 그리고 波長에 따라서 屈折率이 조금씩 다르므로 分析板을 통해서 보면 極



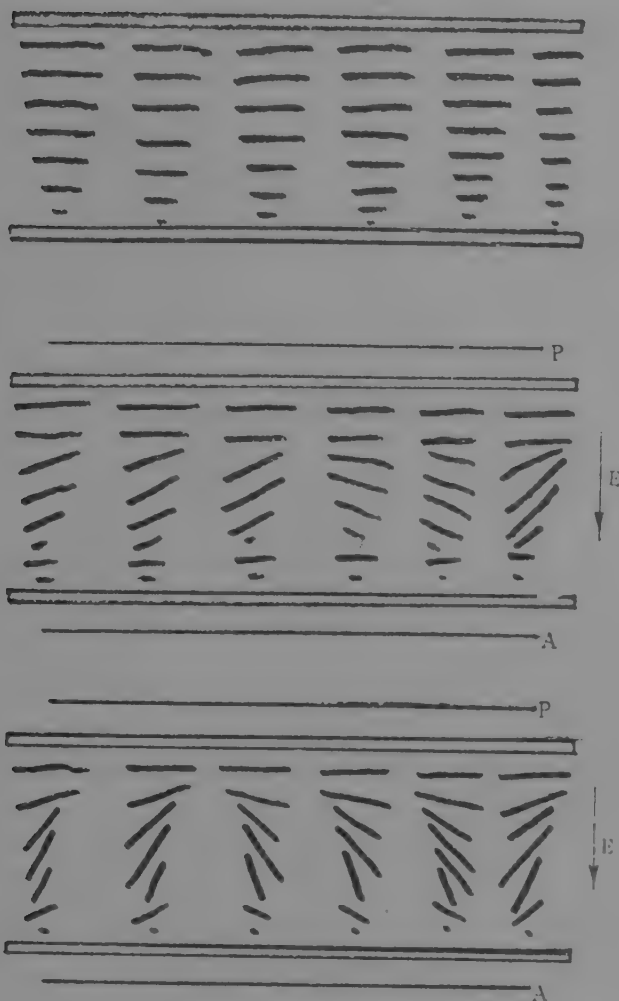
Homogeneous (Parallel)  $N_p$ 

그림 6. Twisted Structure Effect.

히 작은 電壓範圍內에서 여러가지 色彩가 차례차례로 나타난다. 各波長에 對해서 電壓에 따르는 透過光 強度를 測定한 例를 그림 8에 보인다. 이 문지방 電壓은 4.5Vrms 近傍이며 極히 작은 電壓範圍에서 色彩가 바뀌는 것을 投影해서 보면 매우 印象的이다. MBBA 와 같은 室溫液晶을 쉽게 入手할 수 있고 色彩効果와 contrast가 좋아서 손쉽게 實驗해볼 수 있는 方式이다. 但 色彩效果가 너무 電壓에 銳敏해서 制御하기가 어렵고 또 視角이 좁다는 것이 短點이다. 그리고 透過光強度 對 電壓曲線에서 透過 peak 에서는 거의 完全한圓 偏光이 되어서 나온다<sup>[17]</sup>. 한편 液晶 cell 全體를 기우려서 線偏光이 液晶分子軸이 비스듬하게 入射하는 경우나 10 kgauss 까지의 磁氣場을 걸어서 液晶分子軸을 한 方向으로 기우린 경우에도 橢圓偏光이 나타나는 것이 觀測되었다. 이와 같은 結果를 綜合하여 이 現象의 本質의 理解하는 일이 아직도 研究課題로 남아있다.

위에 列舉한 여러가지 液晶表示方式中에서 實

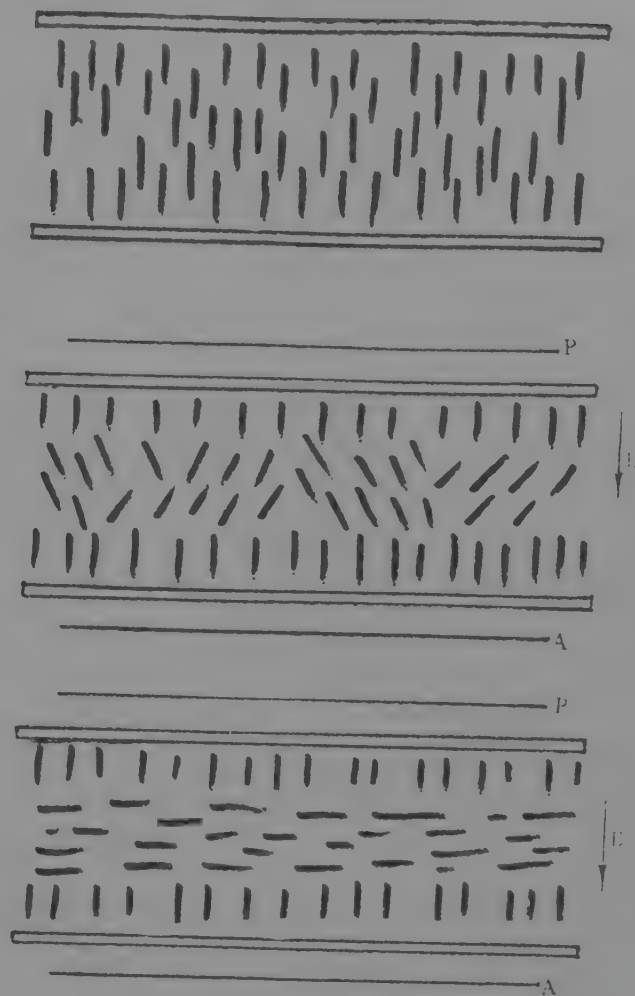
Homeotropic(Vertical)  $N_a$ 

그림 7. Deformation of Aligned Phase

用化에 가장 有望視되고있는 dynamic cattering, twisted nematic, deformation of vertically aligned phases 의 세가지 方式에 對해서 그들의 特性을 要約해보면 表3과 같다.

이 以外에도 nematic 과 cholesteric 液晶을 混合하여 記憶型 또는 情報蓄積方式으로 動作시킬 수 있다.<sup>[1]</sup> Dynamic scattering 을 이르기 위한 nematic 液晶에 cholesteric chloride 와 같은 cholesteric 液晶을 9:1비로 混合한 物質의 層은 比較的 透明하다. 여기에 20 V 以上の 直流나 낮은 周波數電壓을 걸면 dynamic scattering 에서와 마찬가지로 白濁해지고 光의 散亂이 일어난다. 그러나 이 混合物質에서는 電壓을 除去해도 數週日동안 이 白濁狀態가 維持된다. 이것을 지워서 다시 原狀의 透明狀態로 回復시키기 위해서는 4 kHz 50V 의 電壓을 걸면된다. 이 交流電壓에 의하여 ion 들은 平衡位置를 中心으로 振動만 하고 液晶들이 再配列하여 秩序가 回復되므로 다시 透明해진다. 이 方式에는 記憶을 保存하는

表 3. Nematic Liquid Crystal Displays

Mode	LC	Alignment	Mechanism	Color	Voltage	Power $\mu\text{W}/\text{cm}^2$	Response Time	Viewing Angle
Dynamic Scattering	$N_a$	homeo. homog.	Turbulence	white	15V	100	10ms	120°
Field Effect (Polarizer)	$N_a$	homeo	Deformation of Medium	black/rainbow iridescence	2-25 V	10	200	30°
	$N_p$	homog.		various color	6V	10	10	100°

LC	Electric Dipole Moment	Organic Compounds
$N_p$		$\text{CPBB}-\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$ 63-106°C $\text{HBAB}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$
$N_a$		$\text{MBBA}-\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5$ (19-45°C) $\text{ERBA}-\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5$ (35-80°C)

데 電力供給이 必要하지 않으며 continuous read-out가 可能하여 address 回路에 指示器로서 有用하리라고 생각된다. 反射 contrast를 現在의 7:1에서 더 向上시키는 일이 남아있는 課題이다.

또 이러한 液晶混合物과 CdS와 같은 光電導物質層과는 結合하여 光이 쏘인 部分만 電流가 흐르게 해서 optical image transfer를 시킬 수 있다<sup>[J6]</sup>. 이것을 또 第2의 光源으로 screen에 投影해서 보게 할수 있으며 또 microfilm의 願하는 部分만을 複寫해서 읽도록하여 master file은 恒常 待機狀態로 維持할 수 있다. 光電導物質의 感度を 높이고 複寫時間(50~100 msec)를 短縮시키는 研究가 進行되고 있다.

그리고 cholesteric 液晶의 pitch를 電氣場에 의해서 늘어나게 할 수 있고 200 kV/cm의 電氣場에서는 그것을 無限히 크게하여 nematic 液晶으로 바꿀 수 있다는 것도 앞으로 새로운 表示方式으로서 注目되고 있다<sup>[K]</sup>. 이 以外에도 cholesteric 液晶에 電子 beam을 쏘었을 때 그 強度에 따라서 赤色에서 靑色으로 바뀌는 것을 利用하여 電子 beam을 色彩로 記錄하고 이것을 保存, optical readout, 그리고 電子 beam으로 지우는 方法이 研究되고 있으며, 쓰고 지우는 速度는 現在 1/30 秒까지 實現되고 있다.<sup>[K3]</sup>

위에서 說明한 液晶 cell의 電氣光學效果中에서도 dynamic scattering, twisted nematic, deformation of vertically aligned phases 方式들이 文字數字(alphanumeric) 表示나 graphic display에 應用되고 있다.

數字表示에는 7-segment 方式이 가장 많이 쓰  
To 7-SEGMENT DRIVER

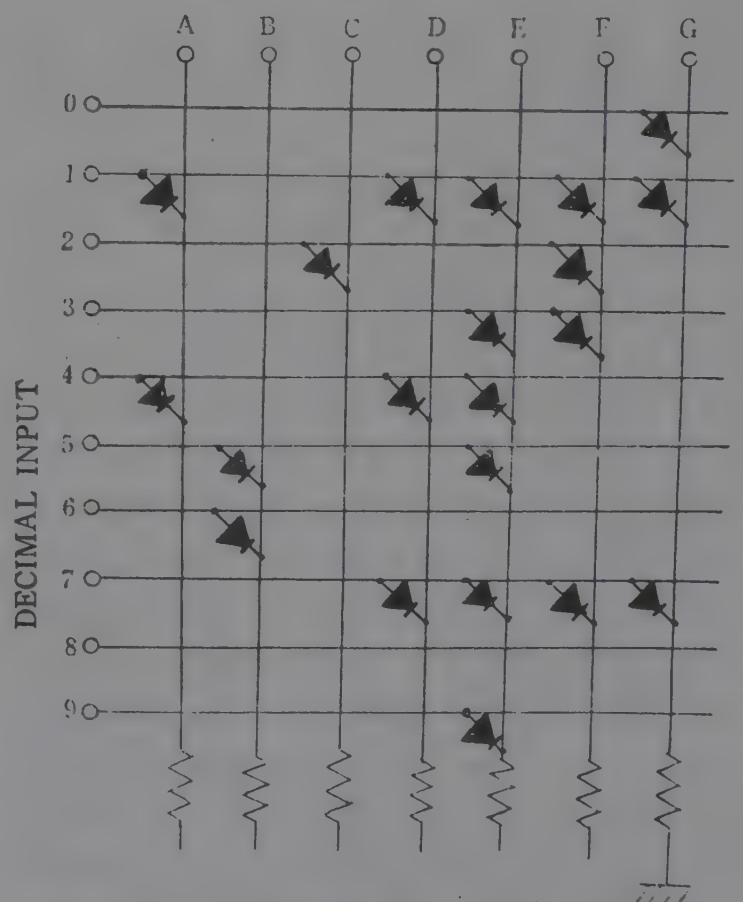


그림 10. Diode를 利用한 Decimal to 7-Segment Decoder 回路

## 5. 液晶 Display Cell의 驅動方式

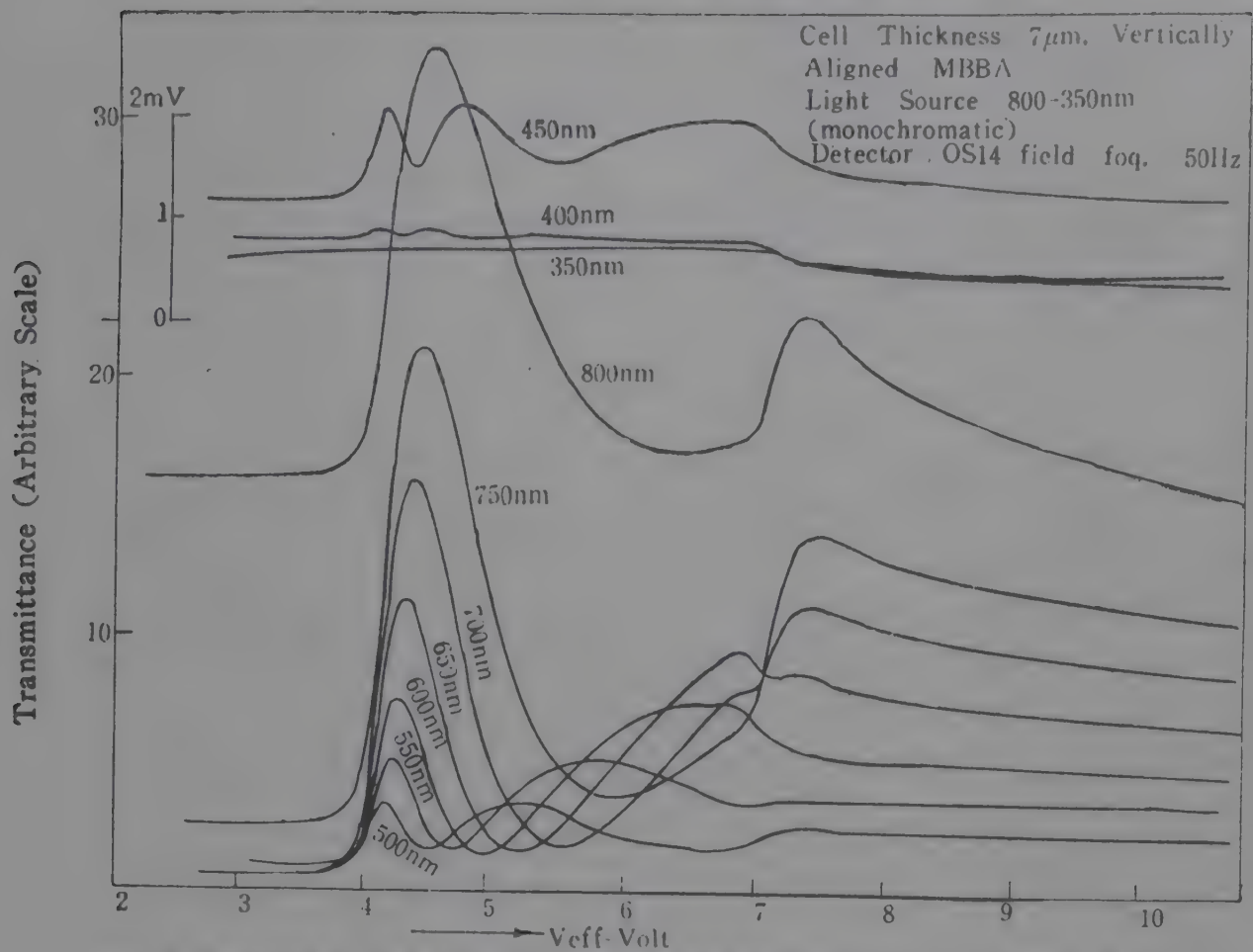


그림 8. 單色光源의 波長에 따르는 電壓 對 透過線曲線(DAP 方式 MBBA 두께  $7\mu\text{m}$ )

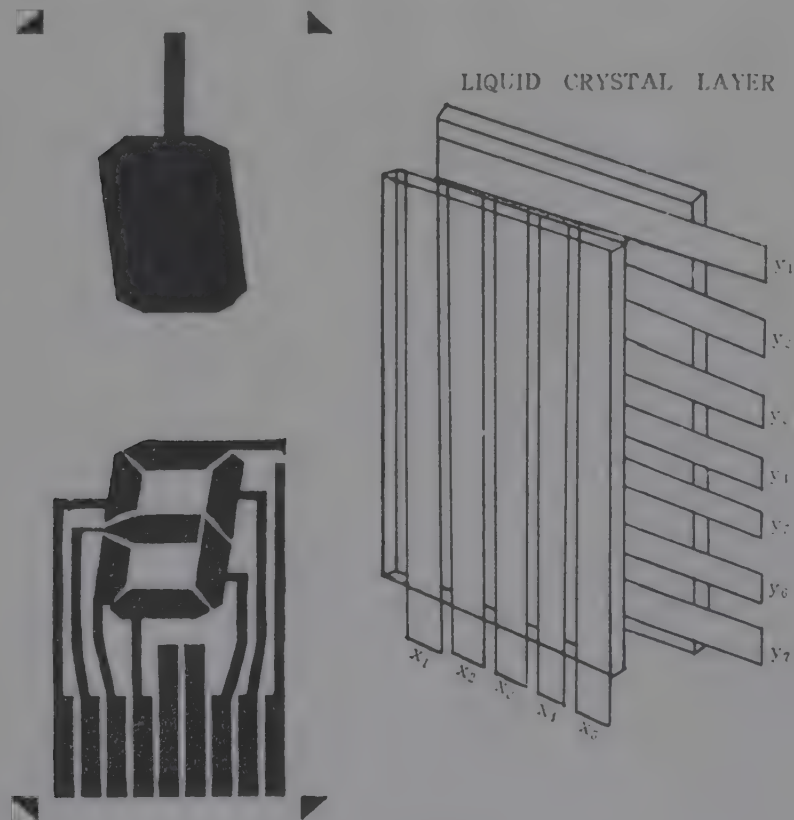


그림 9. (a) 7-Segment 方式의 Photo Mask의 例 (b)  $5 \times 7$  Matrix 方式

이고 있고 文字表示를 兼할 때에는  $5 \times 7$  matrix 方式이 使用된다(그림9). 7-segment 方式은 螢光表示管(Itron)이나 filament 表示管(Minitron),

LED 表示方式과 같아서 同一한 BCD-to-7segment decoder/driver나 decimal-to-7 segment decoder/driver를 使用하고 또 動作電壓에 따라



서는 따로 booster driver 回路를 붙일 必要가 있으나 거의 標準動作方式이므로 仔細한 說明은 省略한다.

**Matrix** 方式은 DAP 方式과 같이 문지방電壓이 뚜렷한 경우  $x$  軸에거는 電壓과  $y$  軸에 거는 電壓의 代數和가 動作電壓이 되도록 하여 그 交叉點에서만 信號가 나오도록 할수 있다. 이와 같은 驅動方式에서는 한쪽 電極은  $x$  軸方向의 strip, 또 하나의 電極은  $y$  軸方向의 strip 로 만든다. 이 方式은 strip 數를 늘리기가 容易하므로  $N \times M$  matrix 로 얼마든지 擴張할수 있다.

液晶表示方式은 自體發光方式이 아니고 슬라이드나 印刷物과 같이 光의 透過나 散亂을 利用하는 passive display 이므로 그 電極모양設計에 따라서 display pattern의 design 이 매우 flexible

하여 여러가지 **graphic display** 에도 매우 有用하다. 特히 周圍가 밝을수록 contrast가 좋아진다는 點이 다른 自體發光方式과 判異한 點이며 슬라이드처럼 映寫幕에 投影해서 display 할수 있다는 點은 液晶表示方式의 特異한 應用方途로서 그 活用展望이 매우 밝다.

液晶表示方式은 電力消耗가 작다는 特徵때문에 數字式電子손목時計나 電池式 携帶用電算機나 携帶用數字式計測器에의 實用化가 急速度로 進展되고 있다. 그리고 그 色彩効果와 pattern의 모양이나 크기의 design flexibility, 投影用 display로서의 有用性때문에 電子廣告板이나 電子揭示板과 같은 large screen display 로 널리 普及되리라고 생각된다.

Diode array 나 IC 를 利用한 液晶數字表示方

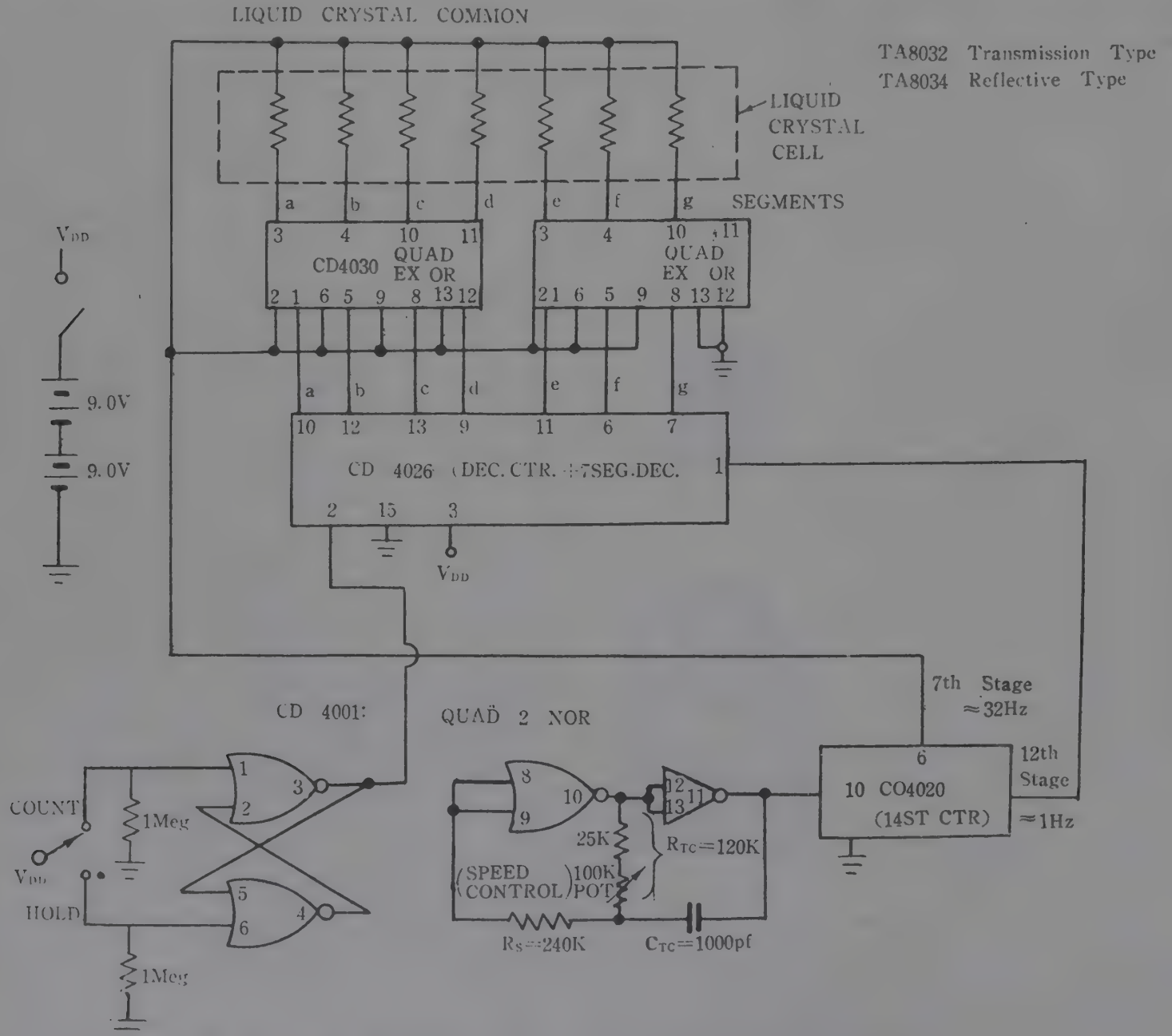


그림 11. Single Character Liquid Crystal Display 回路(RCA 方式)

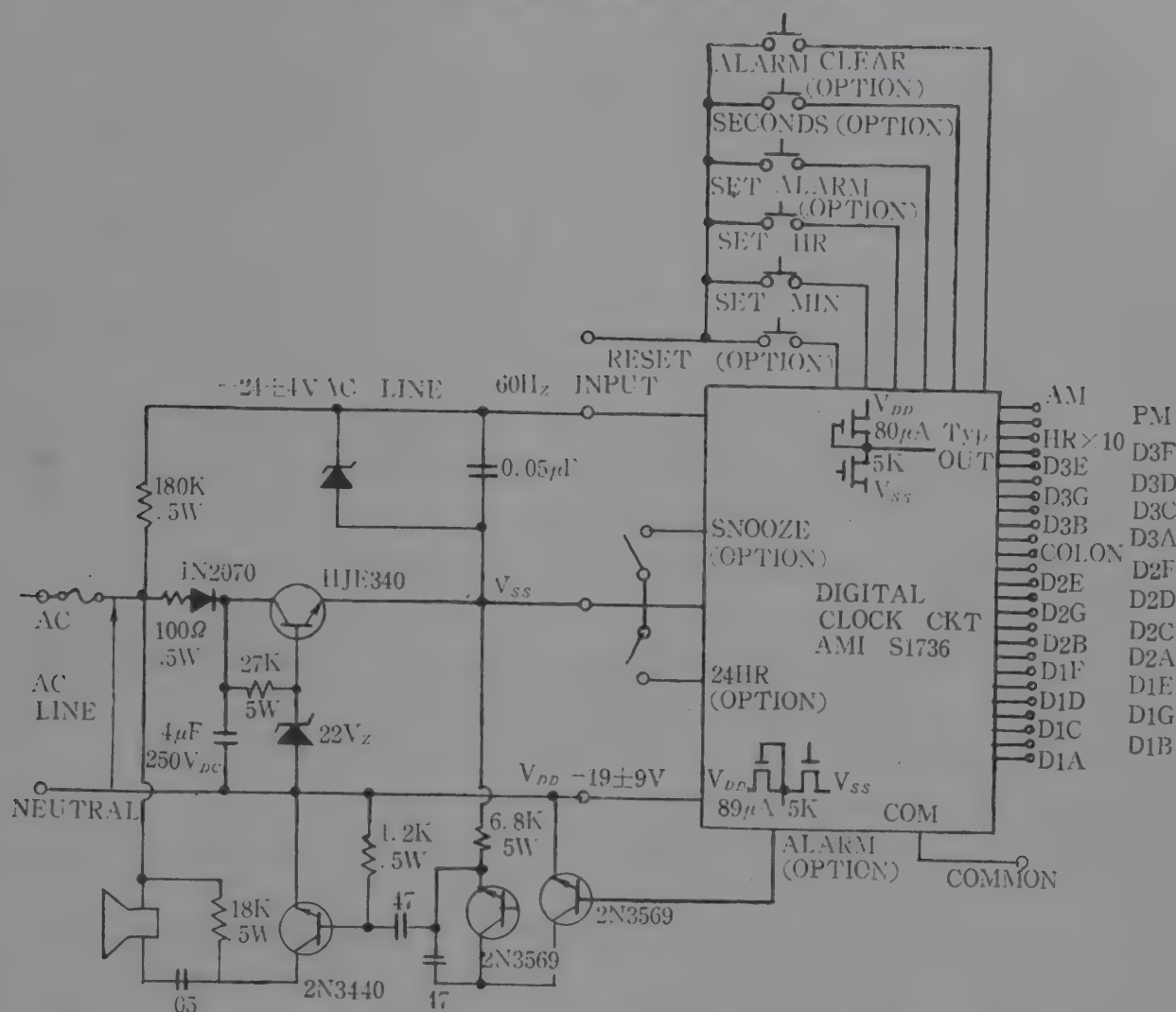


그림 12. AMI Digital Clock Circuit LSI 를 利用한 General Purpose Alarm Clock 回路

式과 LSI 를 利用한 電子時計의 電子回路構成의 例를 各各 그림 10, 11, 12에 보인다.

## 6. 앞으로의 研究課題

以上으로 여러가지 段階에서 實用化가 推進되고 있는 液晶表示方式에 對해서 그 効用性에 重點을 두고 說明해 보았다. 앞으로의 研究課題로서는 液晶分子의 構造와 電氣光學的 性質과의 關係를 理解함으로써 (1) 새로운 液晶物質을 開發하고 또 (2) response time, 色彩 contrast, 動作電壓과 같은 動作特性을 改善하는 添加物質의 研究, 또 製造技術面에 있어서 (3) 電極表面處理

技術과 (4) 密封物質과 密封方式의 改良에 의한 動作壽命과 信賴度の 向上이 繼續研究 되어야 하겠고 또 한편으로는 (5) 現行各方式의 動作機構를 더 徹底하게 理解하여 (6) 새로운 動作方式의 探究가 繼續되어야 할 것이다. 特히 (7) 交流電氣場內에서의 液晶分子의 應答과 緩和現象의 理解는 重要な 研究課題로 남아 있다.

끝으로 本研究室에서 液晶研究에 着手할 수 있도록 研究費를 支援해준 蓮庵文化財團에 眞心으로 感謝드리고 液晶物質을 合成해준 本研究所 有機合成研究室 蔡永福博士팀에 謝意를 表하는 바이다.

XXXXXXXXXXXXX  
液 晶 文 獻 一 覧  
XXXXXXXXXXXXX

# 1. 綜合解説

## A. 單行本

- (1) G. W. Gray: "*Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals*," Academic Press, New York, 1962.
- (2) Liquid Crystal Institute, Kent State University: "*Proceedings, First International Conference on Liquid Crystals*," Gordon Breach Science Publishers, New York and London, 1965.
- (3) I. G. Chistyakov: "*Liquid Crystals*," Nauka Press, Moscow, 1966.
- (4) G. H. Brown et al.: "*Liquid Crystals*," Gordon Breach Science Publishers, New York, 1967.
- (5) Liquid Crystal Institute, Kent State University: "*Proceedings, Second International Liquid Crystal Conference*," Gordon Breach Science Publisher, New York and London, 1968.
- (6) G. H. Heilmeyer, L. A. Zanoni, and J. E. Goldmacher: "*Liquid Crystals and Ordered Fluids*," Plenum Press, New York, 1970.
- (7) 小林駿介: "液晶その性質と應用," 日刊工業新聞社, 東京, 1970.
- (8) Society for Information Display: "*Digest of Technical Papers, 1972 SID International Symposium*," Lewis Winner, New York, 1972.
- (9) 岩柳茂夫・岡野光治・龜井裕孟 責任編集: "物理學論文選集 180 液晶," 日本物理學會 1972.
- (10) Society for Information Display: "*Digest of Technical Papers, 1973 SID International Symposium*," Lewis Winner, New York, 1973.

## B. 液晶表示方式 解説

- (1) 野村彰: "液晶の基礎物性と その應用," 物性 10(7), 385-395(1969).
- (2) J. L. Fergason, T. R. Taylor, and T. B. Harsh: "Liquid Crystals and Their Applications," *Electro-Technology* (1970. 1).
- (3) G. H. Heilmeyer: "Liquid-Crystal Display Devices," *Scientific American* 222(4), 100-106 (1970. 4).
- (4) J. A. Castellano: "Now that the heat is off, liquid crystals can show their colors everywhere," *Electronics* 43(14), 64-70(1970. 7. 6).
- (5) G. H. Brown: "Liquid Crystals Draw Intense Interest," *Chemical Engineering News*, Nov. 1, 1971, pp. 20-24.
- (6) E. Stepke: "Liquid Crystals: Perspectives, Prospects, and Products," *Electro-Optical Systems Design*, Feb. 1972, pp. 20-31.
- (7) P. Franson: "Liquid crystals begin to turn on," *Electronics* 45(10), 73-76(1972. 5. 8).
- (8) G. R. Luckhurst: "Liquid Crystals," *Phys. Bulletin* 23, 279-284(1972. 5).
- (9) R. W. Curtler and C. Maze: "Liquid Crystal Displays," *IEEE Spectrum* 9(11), 25-29(1972. 11).
- (10) 小林駿介: "液晶の應用," 表面 9(8), 499-504(1972).
- (11) 小林駿介: "Nematic 液晶の Display Device への Technology Transfer," *エレクトロニクス*, 昭和 48年 4月號, 446-450(1973).
- (12) S. E. B. Petrie, H. K. Bücher, R. T. Klingbiel, and P. I. Rose: "Aspects of Physical Properties and Application of Liquid Crystals," *Eastman Organic Chemical Bulletin* 45(2), 1-10(1973).

## C. 液晶物質の 化學

- (1) A. Saupe: "Recent Results in the Field of Liquid Crystals," *Angew. Chem. Internat. Edit.*



7(2), 97-112(1968).

- (2) J. A. Castellano et al.: "Liquid Crystals. II—Effects of Terminal Group Substitution on the Mesomorphic Behavior of Some Benzylideneaniline" J. Org. Chem. **33**, 3501(1968).
- (3) G.H. Brown: "Liquid Crystals and Some of Their Applications in Chemistry," Analytical Chemistry **41**(13), 26A-39A(1969. 11).
- (4) M.B. Girsdanský: "Low-Temperature Nematic Liquid Crystals Synthesized," IBM Research Notes **1**(11), 1-2(1971).
- (5) W.R. Young and A. Aviram: "Stilbene Derivatives: A New Class of Room Temperature Nematic Liquids," IBM Research RC 3559, Sept. 30, 1971.
- (6) H. Kelker and B. Scheurle: "A Liquid-Crystalline(Nematic) Phase with a Particularly Low Solidification Point," Angew. Chem. Int. Ed. English **8**, 884(1969).
- (7) J. A. Castellano: "Liquid Crystals for Electro-Optical Applications," RCA Review **33**, 296-310(1972. 3).
- (8) 金雲燮・蔡永福・全武植・金宜洛: "Liquid Crystal MBBA 와 EBBA 의 합성과 NMR 및 HET Conformation Analysis," 大韓化學會 第30回年會 研究發表(1972. 11).
- (9) J. P. Van Meter: "Chemistry of Liquid Crystals," Eastman Organic Chemical Bulletin, **45**(1), 1-8(1973).
- (10) Eastman Kodak Informational JJ-15. "Bibliography of Liquid Crystals in Nuclear Magnetic Resonance(NMR) (1969. 6).
- (11) Eastman Kodak Informational JJ-14 on Liquid Crystal Compounds (1971. 3).
- (12) Princeton Organics: Ultra-pure Organic Reagents and Single Crystals Catalog (1973. 1).
- (13) Liquid Crystal Industries, Inc.: Liquid Crystal Catalog (1972).

## 2. 研究論文

### D. Domain Formation

- (1) R. Williams: "Domains in Liquid Crystals," J. Chem. Phys. **39**(2), 384-388(1963).
- (2) G.H. Heilmeyer: "Transient Behavior of Domains in Liquid Crystals," J. Chem. Phys. **44**(2), 644-647(1968).
- (3) W. Helfrich: "Conduction-Induced Alignment of Nematic Liquid Crystals: Basic Model and Stability Considerations," J. Chem. Phys. **51**(9), 4092-4105(1969, 11).
- (4) W. Helfrich: "Orientation Pattern of Domains in Nematic p-Azoxyanisole," J. Chem. Phys. **51**, 2755-56 (1969).
- (5) P. A. Penz: "Voltage-Induced Vorticity and Optical Focusing in Liquid Crystals," Phys. Rev. Letters **24**(25), 1405-1409(1970, 6).
- (6) Orsay Liquid Crystal Group: "Hydrodynamic Instabilities in Nematic Liquids under ac Electric Fields," Phys. Rev. Letters **25**(24), 1642-43(1970. 12).
- (7) E. W. Aslaksen and B. Ineichen: "Two-Dimensional Order in a Nematic Liquid Crystal Sample near Threshold for Dynamic Scattering," J. Appl. Phys. **42**, 882(1971).
- (8) S. Lu and D. Jones: "Light Diffraction Phenomena in an ac-Excited Nematic Liquid-Crystal Sample," J. Appl. Phys. **42**, 2138-40(1971).
- (9) R. A. Kashnow and H. S. Cole: "Electrohydrodynamic Instabilities in a High-Purity Nematic Liquid Crystal," J. Appl. Phys. **42**, 2134-35(1971).
- (10) G. Assouline, A. Dmitrieff, M. Hareng, and E. Leiba: "Scattering of Light by Nematic Liquid Crystals," J. Appl. Phys. **42**, 2567-69(1971).
- (11) G.H. Connors and K.B. Paxton: "Oscillation Modes of Nematic Liquid Crystals," J. Appl.

Phys. **43**(7), 2959-64(1972. 7).

- (12) R. A. Kashnow and J. E. Bigelow: "A Nematic Liquid Crystal as a Phase Grating of Electrically Variable Spatial Frequency," 1972 SID Technical Papers, pp.96-97(1972).

### E. Dynamic Scattering

- (1) G. H. Heilmeyer, L. A. Zanoni, and L. A. Barton: "Dynamic Scattering: A New Electrooptic Effect in Certain Classes of Nematic Liquid Crystals", Proc. IEEE **56**(7), 1162-71(1968. 7).
- (2) C. Deutsch and P. N. Keating: "Scattering of Coherent Light from Nematic Liquid Crystals in the Dynamic Scattering Mode," J. Appl. Phys. **40**(10), 4049-54(1969. 9).
- (3) G. H. Heilmeyer, L. A. Zanoni, and L. A. Barton: "Further Studies of the Dynamic Scattering Mode in Nematic Liquid Crystals," IEEE Trans. on Electron Devices ED-**17**(1), 22-26(1970. 1).
- (4) D. Jones, L. Creagh, and S. Lu: "Dynamic Scattering in Room-Temperature Nematic Liquid Crystals," Appl. Phys. Letters **16**, 61(1970).
- (5) S. Lu and D. Jones: "Electric Field Distribution Associated with Dynamic Scattering in Nematic Liquid Crystals," Appl. Phys. Letters **16**, 484(1970).
- (6) G. Assouline, M. Hareng, and E. Leiba: "Electrical Measurements in Nematic Liquid Crystals," IEEE Trans. on Electron Devices ED-**18**(10), 959-64(1971. 10).
- (7) C. R. Stein and R. A. Kashnow: "A Two-Frequency Coincidence Addressing Scheme for Nematic-Liquid-Crystal Displays," Appl. Phys. Letters **19**(9), 343-345(1971. 11).
- (8) F. E. Wargocki and A. E. Lord, Jr.: "Variation of dc Domain Threshold in a Nematic Liquid Crystal under Continual Dynamic Scattering," J. Appl. Phys. **44**(1), 531(1973. 1).

### F. Guest-Host Interaction

- (1) G. H. Heilmeyer and L. A. Zanoni: "Guest-Host Interaction in Nematic Liquid Crystals: A New Electro-Optic Effect," Appl. Phys. Letters **13**, 91(1968).
- (2) G. H. Heilmeyer, J. A. Castellano, and L. A. Zanoni: "Guest-Host Interactions in Nematic Liquid Crystals," Mol. Cryst. Liquid Cryst. **8**, 295(1969).

### G. Fast Turn-Off Mode

- (1) G. H. Heilmeyer and W. Helfrich: "Orientational Oscillations in Nematic Liquid Crystals," Appl. Phys. Letters **16**(4), 155-157(1970. 2).

### H. Twisted Structure Effect

- (1) M. Schadt and W. Helfrich: "Voltage-Dependent Optical Activity of a Twisted Nematic Liquid Crystal," Appl. Phys. Letters **18**(4) 127-128(1971. 9)
- (2) C. J. Gerritsma, W. H. De Jeu, and P. Van Zanten: "Distortion of a Twisted Nematic Liquid Crystal by a Magnetic Field," Phys. Letters **36A**, 389-90(1971. 9).
- (3) A. Boller, H. Scherrer: M. Schadt and P. Wild: New Electro-optic Threshold in New Liquid Crystals," Proc. IEEE **60**(8), 1002-1003(1972. 8).
- (4) D. Jones and S. Lu: "Field Effect Liquid Crystal Display Devices", 1972 SID Technical Papers, pp. 100-101(1972).

### I. Deformation of Vertically Aligned Phases

- (1) W. Haas, J. Adams, and J. B. Flannery: "New Electro-Optic Effects in a Room-Temperature Liquid Crystal," Phys. Rev. Letters **25**(19), 1326-27(1970. 11).
- (2) H. Mailer, K. L. Linkins, T. R. Taylor, and J. L. Ferguson: "Effect of Ultrasound on a Nematic Liquid Crystal," Appl. Phys. Letters **18**(4) 105-107(1971. 2).
- (3) M. F. Schiekkel and K. Fahrenschon: "Deformation of Nematic Liquid Crystals with Vertical Orientation in Electric Fields," Appl. Phys. Letters **19**(10), 391-393(1971. 11).



- (4) F. J. Kahn: "Electric-Field-Induced Orientational Deformation of Nematic Liquid Crystals: Tunable Birefringence," *Appl. Phys. Letters* **20**(5), 199-201(1972. 3).
- (5) I. Haller: "Elastic Constants of the Nematic Liquid Crystalline Phase of p-Methoxybenzylidene-p-n-Butylaniline (MBBA)," *J. Chem. Phys.* **57**(4), 1400-1405(1972. 8).
- (6) M. F. Schiekol and K. Fahrenscho: "Multicolor Matrix-Displays Based on the Deformation of Vertically Aligned Nematic Liquid Crystal Phases," 1972 SID Technical Papers, pp. 98-99 (1972).
- (7) W. Jung, K.N. Kang, Y.B. Chae, and Q.W. Choi: "Electro-Optical Rotation of Vertically Aligned Nematic Liquid Crystal Layers," 韓國物理學會 第26回 總會 研究發表: to be presented at 1973 Internat. Conf. on Solid State Devices, Tokyo, Japan, August, 1973.

## J. Nematic-Cholesteric Mixtures

- (1) G.H. Heilmeyer and J.E. Goldmacher: "A New Electric Field Controlled Reflective Optical Storage Effect in Mixed Liquid Crystal Systems," *Proc. IEEE* **57**(1), 24-38(1969. 1).
- (2) W. Haas, J. Adams, and J.B. Flannery: "ac-Field-Induced Grandjean Plane Texture in Mixtures of Room-Temperature Nematic and Cholesterics," *Phys. Rev. Letters* **24**(11), 577-578(1970. 3).
- (3) T.D. Beard, W.P. Bleha, Jr., M. Braunstein, A.D. Jacobson, J.D. Margerum, and S.Y. Wong: "Real-time and Reversible Stored Imaging with Photo-activated Liquid Crystal Cells with Applications for Optical Data Processing and Large Screen Displays," *IEEE Papers* (Presented at Internat. Electron Devices Meeting, Washington, D.C.) October, 1971.
- (4) P.J. Wild and J. Nehring: "Turn-on Time Reduction and Contrast Enhancement in Matrix-Addressed Liquid Crystal Light Valves," *Appl. Phys. Letters* **19**(9), 335-336(1971.11).
- (5) W. Haas, J. Adams, and G. Dir: "Optical Storage in Mixtures of Nematics and Non-Mesomorphic, Optically-Active Compounds," 1972 SID Technical Papers, pp.94-95 (1972).
- (6) A.D. Jacobson: "Photoactivated Liquid Crystal Light Valves," 1972 SID Technical Papers, pp. 70-71(1972).
- (7) S. Sato and M. Wada: "Molecular Orientation Effects in Compensated Liquid Crystals," *Japan. J. Appl. Phys.* **11**(10), 1566-70(1972. 10).

## K. Cholesteric Liquid Crystals

- (1) E. Sackmann, S. Meiboom, and L. Snyder: "On the Relation of Nematic to Cholesteric Mesophases," *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5981(1967).
- (2) J.J. Wysocki, J. Adams, and W. Haas: "Electric-Field-Induced Phase Change in Cholesteric Liquid Crystals," *Phys. Rev. Letters* **20**(19), 1024-25(1968. 5).
- (3) J.R. Hansen and R.J. Schneeberger: "Liquid Crystal Media for Electron Beam Recording," *IEEE Trans. on Electron Devices* **ED-15**(11), 896-906(1968. 11).
- (4) R. Meyer: "Effects of Electric and Magnetic Fields on the Structure of Cholesteric Liquid Crystals," *Appl. Phys. Letters* **12**, 281(1968).
- (5) G.H. Conners: "Electromagnetic Wave Propagation in Cholesteric Materials," *J. Opt. Soc. Amer.* **59**(7), 875-79(1968).
- (6) F.J. Kahn: "Electric-Field-Induced Color Changes and Pitch Dilation in Cholesteric Liquid Crystals," *Phys. Rev. Letters* **24**, 209(1970).
- (7) W. Helfrich: "Deformation of Cholesteric Liquid Crystals with Low Threshold Voltage," *Appl. Phys. Letters* **17**, 531(1970).
- (8) F.J. Kahn: "Cholesteric Liquid Crystals for Optical Applications," *Appl. Phys. Letters* **18**



(6), 231-33(1971. 3).

- (9) J. Adams, W. Haas, and J. Dailey: "Cholesteric Film as Optical Filter," J. Appl. Phys. **42**(10), 4096-98(1971. 9).
- (10) F.J. Kahn and J.T. Lamacchia: "The Cholophor: A Passive Polarization-Switched Liquid Crystal Screen for Multicolor Laser Displays," IEEE Trans. on Electron Devces ED-**18**(9), 733-38(1971. 9).
- (11) A.S. Marathay: "Matrix-Operator Description of the Propagation of Polarized Light Through Cholesteric Liquid Crystals," J. Opt. Soc. Amer. **61**(10), 1363-72(1971. 10).

#### **L. Molecular Alignment**

- (1) D.T. Teaney and A. Migliori: "Current and Magnetic-Field-Induced Order and Disorder in Ordered Nematic Liquid Crystals," J. Appl. Phys. **41**(3), 998-99(1970. 3).
- (2) 倉橋敬三・佐々木昭夫・高木俊宜: "電解質による液晶の電氣光學効果の改善," 昭和 47年 電氣關係分會 關西支部連合大會抄録(1972).
- (3) S. Kobayashi: "Preparation of Alphanumeric Indicators with Liquid Crystals," 1972 SID Technical Papers, pp.68-69(1972).
- (4) L.T. Creagh and A.R. Kmetz: "Performance Advantages of Liquid Crystal Displays with Sufactant- Produced Homogeneous Alignment," 1972 SID Technical Papers, pp. 90-91(1972).
- (5) S. Aftergut and H.S. Cole: "Effect of Boundary Conditions on the Performance of Nematic Liquid Crystal Displays," 1972 SID Technical Papers, pp. 92-93(1972).
- (6) T. Uchida, H. Watanable, and M. Wada: "Molecular Arrangement of Nematic Liquid Crystals," Japan. J. Appl. Phys. **11**(10), 1559-65(1972. 10).

# 週期的 Sample Skipping 과 標本化周波數 縮小에 依한 TDM 回線增加方式에서의 歪特性 解析

(Distortion Analysis for two TDM Channel Expansion Methods-  
Periodic Sample Skipping and Sampling Frequency Reduction)

安 柄 星\* · 金 在 均\*\*  
(Ahn, Byung Sung and Kim, Jae Kyoon)

## 要 約

TDM 回線을 增加하기 위한 두가지 方式——週期的 sample skipping 方法과 標本化周波數 縮小 方法——에 대한 歪特性을 解析比較하였다. 信號는 統計的으로 stationary 인 random 信號로 假定했으며, 線路의 雜音과 回線 相互 間의 간섭효과는 고려하지 않았다. 音聲信號에 대한 具體的 比較 結果, 週期的 sample skipping 方法이 實際的 設計條件에서 훌륭한 選擇이 될 수 있음을 보였다.

## Abstract

Distortions are analyzed and compared for two TDM channel expansion methods- periodic sample skipping and sampling frequency reduction. Signal is assumed to be stationary random signal with zero-mean. Channel noise and interference are not considered in the analysis. For speech signal, it is shown that the periodic sample skipping method could be a better choice under practical design constraints.

## 1. 序 論

通信系에서 傳送路의 効率的인 運用은 매우 중요한 課題이다. 특히 通信量이 많고 傳送路가 긴 경우에는 몇 개의 回線增加도 큰 효과를 가져올 수 있다. 時分割多重通信方式에서는 크게 두가지 回線增加方式을 생각할 수 있다. 즉 모든 回線이 各各 傳送量을 줄이는 方式과, 여러 回線이 合同으로 傳送量을 줄여 回線을 늘이는 方式이다. 前者에는 differential PCM, delta 變調, entropy 符號化<sup>1)</sup> 등이 있으며, 後者에는 美國

Bell 電話會社의 TASI(time assignment speech interpolation)시스템<sup>2)</sup>, 美國 衛星通信會社(COMSAT)가 개발한 SPEC (speech predictive encoding communications)시스템<sup>3)</sup> 등을 들 수 있다. 이 모든 方法이 가 능하면 歪曲을 줄이고 充實한 信號를 많이 보내려는데 여러 問題點과 長短點이 있게 된다.

本 論文에서는 얼마간의 歪曲을 許容하는 매우 간편한 두가지 基本方式에 대한 歪特性을 解析比較하려고 한다. 即 前者에 속하는 標本化周波數(sampling frequency) 縮小方法과 後者에 속하는 週期的 sample skipping 方法이다. 前者에서는 各 回線의 傳送量이 減少되어 回線數를 增加시킬 수 있음을 쉽게 알 수 있다.

이때 各 回線의 送受兩側에 있는 低域필터(low pass filter)의 帶域巾 變更內容에 따라 이 方法의 複雜性和 歪特性이 크게 달라지게 된다. 後者는 送信側에서 週期的으로 標本(sample) 傳送을 빼고, 受信側에서는 다시 그 빠진 標本值를 豫測 插入하는 方法이다. 이렇게 各 回線에서 節約된 時間(time slot)을 活用하여 새로운 回線을 만들 수 있다<sup>4)</sup>. 이 方法의 歪特性은 標本值

\* 正會員, 韓國科學技術研究所 方式機器研究室

B. Ahn is with the Electronic Systems Lab., the Korea Institute of Science and Technology (KIST), Seoul, Korea.

\*\* 正會員, 韓國科學院 電氣 및 電子工學科

本 研究는 部分的으로 韓國科學院 自體研究費의 支援을 받았음.

J. Kim is with the Electrical Engineering Department, the Korea Advanced Institute of Science (KAIS), Seoul Korea. This work was supported in part by the KAIS Internal Research Fund.

接受日字: 1975年 4月 12日

豫測方法에 크게 左右되는데, 本 論文에서는 몇가지 간단한 線形豫測을 考察하려고 한다.

歪特性 解析節次는 먼저 各 回線에 대한 歪曲을 考察한 다음 多重通信方式에서의 全體 歪特性을 比較하였다. Deterministic 信號 특히 single-tone 信號에 대한 週期的 sample skipping 方法의 歪特性은 이미 자세히 解析檢討된바 있으나<sup>1)</sup>, 本 論文에서는 더 實際的인 random 信號를 解析하였다. 또한 이 信號의 平均値는 零이고 統計的으로 stationary 이며, 周波數帶域巾이 制限되었다고 假定하였다. 變復調過程 그 自體보다도 非正常的\*인 傳送方式으로 因한 歪特性에 主關心이 있으므로 理想的인 復調가 된 경우만을 考察하였다. 또한 信號 以外에 항상 存在하는 雜音의 영향과 回線相互間의 간섭효과등은 고려하지 않았다.

## 2. 週期的 sample skipping 方法

### (1) 變復調波形

$g(t)$ 를  $(-W, W)$  Hz 으로 帶域巾이 制限된 信號波라 하면, 標本週期가  $T$  秒인 펄스振巾變調(PAM)된 信號  $v(t)$ (flat-topped sampled signal)는 다음과 같이 表示될 수 있다<sup>2)</sup>.

$$v(t) = \{g(t) \cdot s_a(t)\} * p(t) \quad (1)$$

$$\triangleq g_T(t) * p(t)$$

여기서  $g_T(t)$ 는 flat-top 이 아닌 標本信號(sampled signal)이며  $*$ 는 convolution 積分을 表示한다.  $s_a(t)$ 는 週期가  $T$  秒인 標本化函數이며  $p(t)$ 는 巾이  $T_p$  秒인 펄스로서 그 Fourier 變換은 各各 다음과 같다.

$$s_a(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(t-nT) \longleftrightarrow S_a(f) = f_0 \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(f-nf_0) \quad (2)$$

$$p(t) = \begin{cases} 1, & |t| \leq T_p/2 \\ 0, & |t| > T_p/2 \end{cases} \longleftrightarrow P(f) = T_p \frac{\sin(\pi T_p f)}{\pi T_p f} \triangleq T_p \text{sinc}(T_p f)$$

위에서  $f_0 \triangleq \frac{1}{T}$ 은 바로 標本化周波數이다.

따라서 PAM 信號의 Fourier 變換은 다음과 같다.

$$V(f) = G_T(f) \cdot P(f) = \frac{T_p}{T} \text{sinc}(T_p f) \sum_{n=-\infty}^{\infty} G(f-nf_0) \quad (3)$$

위에서  $G(f)$ 는 주어진 元信號(original signal)  $g(t)$ 의 Fourier 變換이다.

이제 (1)식의 標本信號  $g_T(t)$ 에서 每  $KT$  秒마다 標

本  $g(mKT)$ 를 傳送하지 않았다면 受信側에서는 이 位置에 近似한 豫測值  $\hat{g}(mKT)$ 를 挿入해야할 必要가 있다<sup>3)</sup>. 이렇게 受信側에서 再構成한 標本信號  $\hat{g}_T(t)$ 는 다음 식으로 표시된다.

$$\hat{g}_T(t) = \sum_{n \neq mK} g(nT) \delta(t-nT) + \sum_{n=mK} \hat{g}(nT) \delta(t-nT) \\ = g_T(t) + \sum_{m=-\infty}^{\infty} \{\hat{g}(mT_s) - g(mT_s)\} \delta(t-mT_s) \quad (4)$$

여기서  $T_s \triangleq KT$ 는 傳送되지 않는 標本の 週期이다.

위 식에서 實標本値와 그 豫測値와의 差異를  $d(mT_s)$ 라 두면 (4)식의 Fourier 變換은 다음과 같다.

$$\hat{G}_T(f) = G_T(f) + \sum_{m=-\infty}^{\infty} d(mT_s) e^{-j2\pi m T_s f} \\ d(mT_s) \triangleq g(mT_s) - g(mT_s) \quad (5)$$

따라서 sample skipping 으로 因하여 變形된 PAM 信號 즉 受信側에서 볼 수 있는 變調波形은 (1)식의  $g_T(t)$ 를 (4)식으로 置換하여 얻을 수 있다. (3), (5)식으로부터 이 信號의 Fourier 變換은 다음과 같다.

$$\hat{V}(f) = \frac{T_p}{T} \text{sinc}(T_p f) \left\{ \sum_{n=-\infty}^{\infty} G(f-nf_0) + T \sum_{m=-\infty}^{\infty} d(mT_s) e^{-j2\pi m T_s f} \right\} \quad (6)$$

위 식에서 볼 수 있는 바와 같이, 만약 sample skipping 으로 因한 歪曲成分이 없었다면 標本周波數  $f_0 \geq 2W$  일때 元信號  $g(t)$ 를 그대로 되 찾을 수 있다. 이때 必要한 復調필타의 傳送函數는

$$H(f) = \begin{cases} \frac{T_p}{T} \frac{1}{\text{sinc}(T_p f)}, & |f| \leq W \\ 0, & |f| > W \end{cases} \quad (7)$$

이지만, 實際로 sample-hold 時間인  $T_p$ 가  $T_p \ll T$ 이므로 利得이  $\left(\frac{T}{T_p}\right)$ 인 低域필타로서 元信號  $g(t)$ 에 매우 近似한 信號를 얻을 수 있다. 아 물론 復調필타를 거쳐나온 最終 出力信號  $v_o(t)$ 는 (6), (7)식으로부터 다음과 같이 된다.

$$v_o(t) = g(t) + d(t) = g(t) + F^{-1}[D(f)] \\ = g(t) + \left(\frac{2W}{f_0}\right) \sum_{m=-\infty}^{\infty} d(mT_s) \text{sinc}[2W(t-mT_s)] \quad (8)$$

위에서  $F^{-1}$ 는 逆 Fourier 變換을 뜻하며  $d(t)$ 는 復調後의 歪曲波이다.  $d(t)$ 의 Fourier 變換인  $D(f)$ 도 역시 (6), (7)식으로부터 얻을 수 있다.

$$D(f) = \begin{cases} \frac{1}{T} \sum_{m=-\infty}^{\infty} d(mT_s) e^{-j2\pi m T_s f}, & |f| \leq W \\ 0, & |f| > W \end{cases} \quad (9)$$

### (2) 均歪曲電力(average distortion power)

週期的 sample sking 方法으로 因한 出力歪波는

\* TDM의 各 回線은 信號의 帶域巾이 주어지면 最少限 Nyquist sampling rate로 標本化된 信號를 週期的으로 傳送하는 것이 普通이다. 이런 意味에서 위의 두가지 回線增加方式은 非正常的인 一面을 갖는다.



(8)식으로 얻었다. 이제 標本周波數를 바로 Nyquist 周波數인  $2W=f_o$ 로 取하면 (8), (9)식으로 부터 다음과 같이 歪曲에너지를 구할 수 있다.

$$\int_{-\infty}^{\infty} d^2(t)dt = \int_{-W}^W |D(f)|^2 df = \frac{1}{2W} \sum_{m=-\infty}^{\infty} d^2(mT_s) \quad (10)$$

윗 式에서  $d(t)$  즉 (1)식의 信號  $g(t)$ 는 deterministic 信號가 아니라 統計的으로 stationary 인 random 信號의 한 特定信號例라고 볼 수 있다. 따라서 信號의 stationarity를 적용하면 一定期間  $T_a \gg T_s$  동안의 時間的 및 統計的 平均 歪曲에너지는

$$\int_{-T_a/2}^{T_a/2} E[d^2(t)]dt = \frac{1}{2W} \frac{T_a}{T_s} E[d^2(mT_s)]$$

이 되며, 平均歪曲電力은 다음과 같다.

$$P_d(K) = \frac{1}{2W} \frac{1}{T_s} E[d^2(mT_s)] \\ = \frac{1}{K} E[\{g(mT_s) - \hat{g}(mT_s)\}^2] \quad (11)$$

위에서  $E$ 는 統計的 平均을 表示한다.  $g(t)$ 가 stationary random 信號이므로  $d(mT_s)$ 에서  $m$ 는 사실상 別의 의미가 없다.  $K$ 는 基本標本週期の 倍數를 表示하므로 그 값은 항상 2보다 큰 整數이다. 만약  $K=1$ 이면, 어떤 回線 그 自體의 標本은 傳送하지 않는다는 結果가 되므로  $K$ 의 下限値는 2가 된다. (11)식을 전개하면

$$P_d(K) = \frac{E[g^2_m]}{K} \left\{ 1 + \frac{E[\hat{g}^2_m]}{E[g^2_m]} - 2 \frac{E[g_m \hat{g}_m]}{E[g^2_m]} \right\}^*$$

이 된다. 여기서  $E[g^2_m] \triangleq P_s$ 는 바로 random 信號  $g(t)$ 의 電力이므로 歪曲對信號電力比  $\frac{D}{S}(K)$ 는 다음과 같다.

$$\frac{D}{S}(K) = \frac{1}{K} \left\{ 1 + \frac{E[\hat{g}^2_m]}{P_s} - 2 \frac{E[g_m \hat{g}_m]}{P_s} \right\} \quad (12)$$

以上으로 알 수 있는 바와 같이 sample skipping 週期가 정해지면 歪特性은 결국 標本豫測方法으로 左右 된다. 다음은 몇 가지 線形豫測(linear prediction)의 경우를 檢討하겠다.

a) 最少平均自乘誤差 (minimum mean square error); 有限個의 過去標本值로부터 構成한 線形豫測은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\hat{g}_{mT_s} = \sum_{i=1}^N h_i g_{mT_s-iT_s} \quad (13)$$

여기서  $h_i$ 는 線形係數이며  $g_{mT_s-iT_s} \triangleq g_{m-i}$ 는 豫測하려는 標本值의 時刻  $mT_s$ 에서  $iT_s$ 秒 以前의 標本值이다.

$$\underline{H}^T = (h_1, h_2, \dots, h_N), \quad \underline{G}_m^T = (g_{m-1}, g_{m-2}, \dots, g_{m-N})$$

여기서  $T$ 는 轉位(transpose)를  $\underline{\quad}$ 는 vector나 matrix를 表示한다. (13)式으로 부터 平均自乘誤差  $E[(g_{mT_s} - \hat{g}_{mT_s})^2]$ 를 最少로 만드는 係數벡터  $\underline{H}_o$ 는

$$\underline{H}_o = \{E[\underline{G}_m \underline{G}_m^T]\}^{-1} \cdot E[\underline{G}_m g_m] \triangleq \underline{A}^{-1} \underline{B} \quad (14)$$

이 되며, 이때의  $\frac{D}{S}(K)$ 는 (12)式으로 부터 다음과 같이 된다.

$$\frac{D}{S}(K) = \frac{1}{K} \left\{ 1 - \frac{\underline{B}^T \underline{A}^{-1} \underline{B}}{P_s} \right\} \quad (15)$$

여기서  $\underline{A}$ 는 (14)式에서 定義된 바와 같이 標本列  $\{g_{nT_s}\} = \{g_n\}$ ,  $n=0, \pm 1, \pm 2, \dots$ 의 correlation matrix 이다.

(14), (15)式에서 특히  $N=1$ 인 경우는  $g_{mT_s}$ 의 直前 標本值로부터 最適豫測值

$$\hat{g}_{mT_s} = \hat{g}_m = \underline{H}_o^T \underline{G}_m = \rho_1 g_{m-1} \quad (16)$$

을 얻게 되며, 이때의 歪曲對信號電力比는 다음과 같다.

$$\frac{D}{S}(K) = \frac{1}{K} (1 - \rho_1^2) \quad (17)$$

여기서  $\rho_i \triangleq \frac{R(i)}{R(0)}$ 로서  $\{g_n\}$ 의 相關係數(correlation coefficient)이며,  $R(i)$ 는 autocorrelation  $E[g_n g_{n-i}]$ 이다. 위에서  $N$ 가 증가하면 점차로 豫測誤差가 減少 될것이나 대체로  $m=3$ 이면 充分한 것으로 알려져 있다.

b) 直前值(zero-order hold); 豫測值를 바로 豫測하려는 값의 直前值로 取한 경우 즉

$$\hat{g}_m = g_{m-1} \quad (18)$$

일때 (12)式으로 부터 다음 歪曲對信號電力比를 얻을 수 있다.

$$\frac{D}{S}(K) = \frac{2}{K} (1 - \rho_1) \quad (19)$$

위의 a), b)의 경우에서는  $\frac{D}{S}(K)$ 가 결국 sample skipping 週期和 信號의 相關係數에 의해서 決定됨을 알 수 있다.

c) 平均值; 豫測值를 random 信號  $g(t)$ 의 平均値로 取한 때의 結果는 다음과 같다.

$$\hat{g}_m = E[g_m] \quad (20)$$

$$\frac{D}{S}(K) = \frac{1}{K} \left( 1 - \frac{E^2[g_m]}{P_s} \right) \quad (21)$$

여기서 물론 平均値가 零인 경우에는 (21)식의 둘째 項이 없어지게 된다.

以上 세가지 線形豫測值에서 다음 몇가지 結論을 얻을 수 있다. 첫째 (17)식의 값이 最適豫測值에 대한 結果이므로 (19)식의 값보다 작은것은 당연하다. 또한 相

\* 一般的으로 標本列  $\{g(mT_s)\}$ 는 편의상  $\{g_m\}$  혹은  $\{g_n\}$ 로 表記된다. 여기서  $T$ 는 標本化週期이다.

\*\* 定義에 의해서  $|\rho_i| \leq 1$ 이며, 또한 實測結果는  $W=4kHz$ 인 音聲信號에서  $\rho_1=0.86$ 임.

關係數  $\rho_1$ 이 0.5 보다 크면, \*\*, 平均值가 零인 경우에 (19)식이 (20)식의 값보다 작은것을 쉽게 알 수 있다.

이 關係는 單極性 PAM 과 같이 零이 아닌 平均值를 갖이는 信號에서도 마찬가지로 成立된다\*. 따라서 豫測值의 良好度는 (16), (18), (20)식의 順位이다. 둘째로 歪曲對信號電力比가 deterministic 信號인 single-tone 信號인 경우<sup>2)</sup>(直前值에서  $\frac{2}{K}$ , 平均值에서  $\frac{1}{K}$ )에서 보다 각각 감소되었으나 그 良好度の 順位가 반대인것은 매우 흥미있는 점이라 하겠다.

### 3. 標本化周波數縮小 方法

各 回線이 傳送해야할 標本數를 減少시키므로써 多重通信回線을 쉽게 늘릴 수 있다. 이때 생기는 歪曲을 信號의 電力周波數分布에서 구할 수 있으나, 送受信側에 있는 低域필터(low pass filter) 帶域巾에 크게 左右된다.

#### (1) 信號電力周波數分布(signal power spectrum);

Random 信號  $g(t)$ 의 電力스펙트럼  $S(f)$ 는 간단히 相關函數(correlation function)인  $R(\tau) = E[g(t)g(t+\tau)]$ 의 Fourier 變換으로 定義되지만 실제로  $R(\tau)$ 도  $S(f)$ 도 직접 구하기가 쉽지 않다. 反面에 一定週期の correlation  $R(nT)$ ,  $n=0, \pm 1, \pm 2, \dots$ , 는 쉽게 측정되며, 이로부터 標本相關函數(sampled correlation function)  $R_T(z)$ 는 다음과 같이 表示된다.

$$R_T(\tau) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} R(nT)\delta(\tau-nT) = R(\tau) \cdot s_a(\tau) \quad (22)$$

여기서  $s_a(\tau)$ 는 (2)식의 標本化函數이며 標本週期는  $T = \frac{1}{2W} = \frac{1}{f_o}$ 이다.  $W$ 는 信號의 즉 電力스펙트럼  $S(f)$ 의 帶域巾이다. (22)식의 두 等式으로 부터 (5), (3)에서와 같이 다음 두 모양의 Fourier 變換을 얻을 수 있다.

$$S_T(f) = \int_{-\infty}^{\infty} R_T(\tau)e^{-j2\pi f\tau} d\tau = \sum_{n=-\infty}^{\infty} R(nT)e^{-j2\pi nTf} = f_o \sum_{n=-\infty}^{\infty} S(f-nf_o) \quad (23)$$

따라서 信號  $g(t)$ 의 電力스펙트럼은 다음과 같이 된다

$$S(f) = \frac{1}{f_o} S_T(f), \quad |f| \leq W \quad (24)$$

\*\* 平均值  $= a \neq 0$  이면, (19) (21)식에서

$\rho_1 = \frac{R(1)+a^2}{R(0)+a^2}, \quad \frac{E^2[g_m]}{P_s} = \frac{a^2}{R(0)+a^2}$  이 되므로

$\rho_1 \geq \frac{1}{2}$  일때 (19)  $\leq$  (20)이 된다.

$$= \frac{1}{f_o} \sum_{n=-\infty}^{\infty} R(nT)e^{-j2\pi nTf}, \quad |f| \leq W$$

$$= \frac{R(o)}{f_o} \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \rho_n \cos\left(2\pi n \frac{f}{f_o}\right) \right\}, \quad |f| \leq W$$

위에서 信號가 實 random 函數이므로  $R(-nT) = R(nT)$ 인 關係를 적용했다.  $g(t)$ 는 帶域巾이 制限된 信號이므로  $|f| > W$ 에서는  $S(f) = 0$ 이다.

例로서 McDonald<sup>2)</sup>가 측정한 表 1의 相關係數  $\rho_i$ 를 活用하면 그림 1과 같은 音聲信號의 電力周波數分布를 얻을 수 있다. 그림에 나타난 殘留振動은 (24)식의 合算에서 첫 10項만을 取한 誤差때문인 것이다.

表 1. 標本化周波數 = 8KHz 일때 音聲信號의 相關係數<sup>7</sup>

$n$	0	1	2	3	4	5
$\rho_n$	1.00	0.8644	0.5570	0.2274	-0.0297	-0.1939
$n$	6	7	8	9	10	
$\rho_n$	-0.2788	-0.3030	-0.2823	-0.2208	-0.1330	

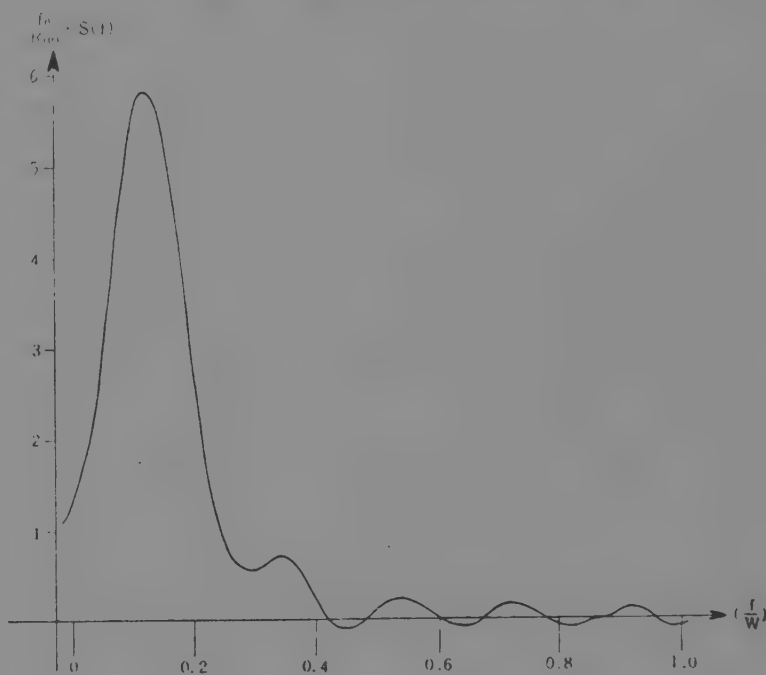


그림 1. 音聲信號의 電力스펙트럼,  $S(f)$ ,  $0 \leq f \leq W$

Fig. 1. Normalized power spectrum of speech signal,  $\frac{f_o}{R(o)} S(f)$ , for nonnegative frequency range only.

#### (2) 歪電力(distortion power)

回線增加를 위해서 標本化周波數  $f_o$ 를  $f_o \rightarrow f_o' = 2W' \leq f_o = 2W$ 로 낮추면 標本化週期  $T$ 는  $T \rightarrow T' = \frac{1}{f_o'} \geq T = \frac{1}{f_o}$ 로 커진다. 이렇게 標本化된 信號  $g_T'(t)$ 의 電力스펙트럼  $S_T'(f)$ 는 (23)식으로부터 그림 2와 같은 모양이 된다

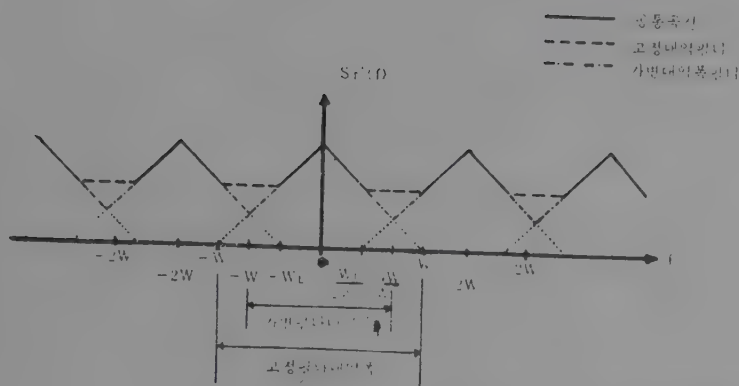


그림 2. 標本化周波數를 減少시켰을때의 標本信號電力스펙트럼  $S_T(f) = f'_0 \sum_{n=-\infty}^{\infty} S(f - nf'_0)$ . 여기

$$S(f) = \begin{cases} 1 - \frac{|f|}{W}, & |f| \leq W \\ 0, & |f| \geq W \end{cases}$$

인 경우임

Fig. 2. Power spectrum of the sampled signal when the sampling frequency is reduced to be less than Nyquist Rate,

$$S_T(f) = f'_0 \sum_{n=-\infty}^{\infty} S(f - nf'_0),$$

$$\text{where } S(f) = \begin{cases} 1 - \frac{|f|}{W}, & |f| < W \\ 0, & |f| \geq W \end{cases}$$

그림 2에서와 같이  $f'_0 < f_0$ 이면 항상  $S(f)$ 가 중첩되는 곳이 있으므로 歪曲이 생기는 것을 쉽게 알 수 있다. 또한 送受信側 低域필타의 帶域巾 크기에 따라 歪電力이 크게 差異가 날 수 있음을 알 수 있다.

a) 可變帶域巾필타: 理想的인 경우로서 필타의 帶域巾을 標本化周波數에 比例하여  $W$ 로 부터  $W'$ 로 ( $W \rightarrow W'$ ) 줄이면 歪電力은 그림 2와 (24)식으로 부터 다음과 같이 된다.

$$P_d(W') = 2 \int_{-W'}^W S(f) df, \quad 0 \leq W' \leq W$$

$$= R(0) \left[ 1 - \frac{W'}{W} \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \rho_n \text{sinc} \left( n \frac{W'}{W} \right) \right\} \right],$$

$$0 \leq W' \leq W \quad (25)$$

따라서 各 回線當 歪曲對信號電力比는 다음과 같다.

$$\frac{D}{S}(W') = 1 - \frac{W'}{W} \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \rho_n \text{sinc} \left( n \frac{W'}{W} \right) \right\},$$

$$0 \leq W' \leq W \quad (26)$$

b) 固定帶域巾필타: 實際的인 경우로서, 필타의 帶域巾을 처음 設計된  $W$ 로 둔채 標本化周波數만을  $2W \rightarrow 2W'$ 로 減少시키면  $[-W, W]$  帶域안에는 많은 歪曲成分이 들어 갈 수 있다. 事實 歪電力이 信號電力보다 크게 되는 경우는 別 意味가 없으므로, 信號電力보다 작은 경우만을 考察한다면 이때의 歪電力은 그림 2로 부터 다음과 같이 됨을 알 수 있다.

$$P_d(W') = 2 \int_{-W'}^W S(f) df$$

$$\Delta 2 \int_{-W_L}^W S(f) df, \quad \frac{W}{2} \leq W' \leq W \quad (27)$$

따라서 (27)식은 (25)식에서  $W'$ 를  $W_L$ 로 置換한 모양이 된다. 또한 (25), (27)식을 比較하면 같은  $W'$  값에 대해서 (27)식의 積分區間이 (25)식의 倍가 되어 歪電力이 훨씬 커짐을 알 수 있다. 이때의 歪曲對信號電力比도 (26)식에서  $W' \rightarrow W_L$ 로 置換한 값이 된다.

以上 a), b)의 경우는 送受信側 濾波帶域巾이 같은 경우이지만, 서로 다른 경우에서도 쉽게 歪電力을 구할 수 있음은 물론이다.

#### 4. 歪特性的 比較檢討

위에서는 回線增加를 위해서 週期的 sample skipping (=S.S. 方法)과 標本化周波數를 減少시켰을때의 (=S.R. 方法) 各 回線別 歪曲對信號電力比를 解析하였다.

이제 이 두 方法을 比較하기 위해서 時分割多重通信方式에서 全回線의 歪特性을 考察하겠다. 먼저 比較의 便宜를 위해서 다음 몇가지 定義를 사용하겠다.

$$\left. \begin{aligned} C_r &= \text{回線增加率} = \text{增加回線數} / \text{既存回線數} \\ D_r &= \text{歪率} = \text{全歪曲電力} / \text{全信號電力} \\ D_R &= \text{相對歪率} = D_r / C_r \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

주어진 傳送路의 傳送容量이  $2WM$  標本/秒이라 두자. 여기서  $W$ 는 各 信號의 帶域巾이며  $M$ 는 多重通信回線數이다. 이제 各 回線의 標本化周波數를  $2W$ 에서  $2W'$ 를 줄이면 즉 S.R. 方法을 쓰면 같은 傳送路가  $M_r$ 個의 回線을 收容할 수 있다.

$$M_r = \frac{2WM}{2W'} = \left( 1 + \frac{W - W'}{W'} \right) M \quad (29)$$

이때 各 回線마다 (25) 혹은 (27)식의 歪電力을 갖게 되므로 歪率은 各 回線의 歪曲對信號電力比와 같게 된다. 위 식에서 回線增加率을 알 수 있으며 따라서 相對歪率도 쉽게 알 수 있다. 즉

$$C_r(W') = \frac{W - W'}{W'}$$

$$D_r(W') = \frac{D}{S}(W') \quad (30)$$

$$D_R(W') = \frac{W'}{W - W'} \cdot \frac{D}{S}(W')$$

위에서  $\frac{D}{S}(W)$ 는 바로 (20)식의 값이지만, 固定帶域巾필타의 경우에는  $\frac{D}{S}(W_L)$ ,  $W_L = 2W' - W$ 이 됨은 (27)식에서 言及한바와 같다.

S.S. 方法에서는 信號標本化周波數  $2W$ 는 그대로 둔채, 各 信號回線에서 每  $KT = \frac{K}{2W}$  秒 마다 自體回線의 標本이 아닌 새로운 回線의 標本을 傳送하여  $\frac{M}{K}$  個의 새로운 回線(=擬似回線)을 構成할 수 있다. 따라서 總 回線數  $M_r$ 는



$$M_s = M + \frac{M}{K} = \left(1 + \frac{1}{K}\right)M \quad (31)$$

이 된다. 이때 追加된  $\frac{M}{K}$  回線에서는 標本化週期가  $\left(1 + \frac{1}{K}\right)T$  秒이지만, 實際로  $M \gg 1$  이므로 近似的으로  $T$  秒라고 볼 수 있다. 그러므로 이 回線増加方式에서는 既存  $M$  回線만의 歪電力이 고려대상이 된다. 따라서 이때의 回線増加率, 歪率 및 相對比率은 (12), (28), (31)식으로 부터 다음과 같다.

$$C_r(K) = \frac{1}{K}$$

$$D_r(K) = \frac{M \cdot P_d(K)}{M_s \cdot P_s} = \frac{K}{K+1} \cdot \frac{D}{S}(K) \quad (32)$$

$$D_R(K) = \frac{K^2}{K+1} \cdot \frac{D}{S}(K)$$

以上으로서 두 回線増加方式에서의 여러 歪特性을 考察하였다. 이제 그 具體的 比較를 위해서 表1의 音聲信號에 대한 測定値를 活用하면 그림 3과 그림 4의 結果를 볼 수 있다. S.S. 方式에서의 諸特性을 표시한 그림 3은 二節에서 檢討한 豫測方式 가운데서 直前値와 最適線形豫測値를 使用한 경우의 結果만을 나타낸다.

그림 3과 그림 4에 나타난 여러가지 歪率과 相對歪率의 相互比較說明의 便宜를 위해서 다음과 같은 parameter를 사용하겠다.

$$\left. \begin{array}{l} D_r(K, N), D_R(K, N); N=0 \text{ 直前値} \\ N \geq 1 \text{ 最適豫測値} \end{array} \right\} \text{S.S. 方式}$$

$$\left. \begin{array}{l} D_r(W', F), D_R(W', F); F=0 \text{ 固定帶域巾フィルタ} \\ F=1, \text{ 可變帶域巾フィルタ} \end{array} \right\} \text{S.R. 方式}$$

回線増加率  $C_r(K)$ ,  $C_r(W')$ 는 (32), (30)식에 있는 바와 같이 豫測値나 필터特性에 관계없이 回線増加方式에 의해서 정해지는 값이다.

그림 3에서  $K$ 가 減少해갈때 즉 sample skipping 週期가 짧아질때  $C_r(K)$ ,  $D_r(K)$ 가 増加하는것은 당연한 일이지만,  $D_R(K)$ 가 점차 減少하는 현상은 매우 흥미 있는 결과이다. 그러나  $C_r(K)$ ,  $D_r(K)$ ,  $D_R(K)$ 의 變化가 모두 완만하다.  $D_R(K, 0)$ ,  $D_r(K, 1)$ 이 서로 비슷하고,  $D_R(K, 2)$ ,  $D_R(K, 3)$ 가 또 서로 비슷한것도 쉽게 설명될 수 있는 성질이다.

이 두 部類사이에서 相對歪率이 대개 3 倍程度の 差異가 나타난다. 相對歪率 特性이 제인 좋은점은  $K$ 가 下限値 2 일때이며, 이때의 最高値는  $D(2, 0) = 0.18$ , 最低値는  $D_R(2, 3) = 0.066$  이다.  $K$ 가 増加함에 따라 漸増하는 相對歪率  $D_R(K)$ 는  $K$ 의 上限値  $M$ 에서 最大値를 갖는다. 이 값은  $M \gg 1$  인 實際的인 條件과 (34), (15), (19)식으로 부터 다음과 같이 된다.

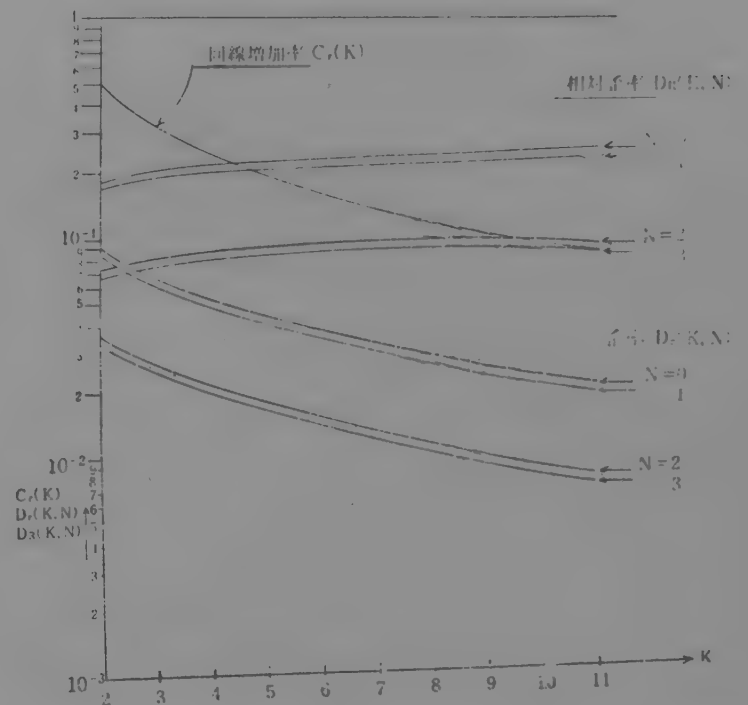


그림 3. 週期的 sample skipping 方式에서의 歪特性  
Fig. 3. Distortion characteristics for the periodic sample skipping method.

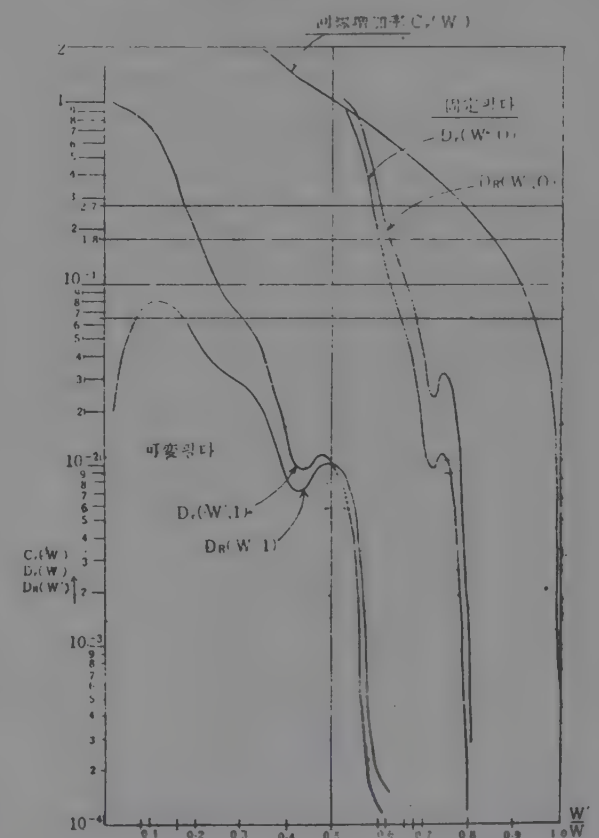


그림 4. 標本化周波數減少方式에서의 歪特性  
Fig. 4. Distortion characteristics for the sampling frequency reduction method.

$$D_R(M, 0) \approx 2(1 - \rho_1) = 0.2712$$

$$D_R(M, 3) \approx 1 - \frac{B^T A^{-1} B}{P_s} = 0.0992 \quad (33)$$

S.R. 方式에서의 歪特性은 그림 4와 같다. 그림 3과 對照的으로 모든 特性의 變化率이 크다. 標本化周波數의 減少가 작을때 歪率이 극히 작은것은 그림 1의 電力스펙트럼으로 부터 쉽게 알 수 있는 現象이다. 필터

帶域巾 可變如否에 따라서 歪特性의 差異가 매우 큰것도 잘 나타나 있으며, 특히 固定帶域巾필타의 경우에는 標本化周波數 減少에 따라 歪率이 크게 增加함을 알 수 있다.

標本化周波數 減少 즉  $W'$ 의 減少에 따라 대체로  $C_r(W')$ ,  $D_r(W')$ ,  $D_R(W')$  모두가 增加하고 있으나  $D_R(W', 1)$ 이  $\frac{W'}{W} \leq 0.12$ 에서 부터 減少하는 畸現象을 보이고 있다. 이제 그림 3의 S.S. 方式의 歪特性과 比較하면 다음 몇가지 結論을 얻을 수 있다.

첫째,  $0.08 \leq \frac{W'}{W} \leq 0.16$  以外에서는  $D_R(W', 1) \leq D_R(2, 3)$ 이 된다. 따라서 可變帶域巾필타를 使用한다면 거의 항상 S.R. 方式이 거의 항상 S.S. 方式보다 우수하다. 둘째, 固定帶域巾필타의 경우에서 보면

$$\frac{W'}{W} \leq \begin{cases} 0.62 \\ 0.68 \\ 0.6 \\ 0.66 \end{cases} \text{에서 } D_R(W', 0) \geq \begin{cases} D_R(K=2, 0) \\ D_R(K=2, 3) \\ D_R(K=M, 0) \\ D_R(K=M, 3) \end{cases}$$

이 된다. 따라서 標本化周波數가 위의 各 臨界值 以下로 減少되면 S.S. 方式이 S.R. 方式보다 우수하게 된다.

以上の 相互比較는 相對歪率만을 생각한 경우이다. 그러나 實際 回線增加方式을 選擇하기 위해서는 回線增加의 目的, 增加回線數, 增加方式構成의 複雜性 등을 고려해야 할 것이다. S.R. 方式에서는 歪曲이 全回線에 均等하게 分布되는 反面에, S.S. 方式에서는 既存回線에만 局限되는 것은 이미 言及된 바 있다. 增加回線는 S.S. 方式에서 既存回線數의 半까지로 制限되나 S.R. 方式에서는 그 以上도 可能하다. S.S. 方式은 既存시스템에 counter, comparator 등 몇가지 追加로서 쉽게 構成할 수 있으나, 可變帶域巾필타를 使用할 S.R. 方式은 事實上 새로운 端末裝置를 만드는 것과 같은 結果가 된다.

## 5. 結 論

두가지 回線增加方式 즉 週期的 sample skipping 方

法과 標本周波數 縮小 方法에 대한 回線增加率, 歪率 등을 解析比較하였다. 音聲信號에 대한 相互比較例를 보면, 두 方法이 比等한 여러 特性을 갖고있음을 알았다. 回線增加數를 既存回線數의 切半까지로 만족한다면, 시스템構成이 간편한 週期的 sample skipping 方法이 훌륭한 選擇이 될 수 있다.

## 參 考 文 獻

1. Jayant, N. S., "Digital coding of speech waveforms: PCM, DPCM and DM quantizers," Proc. of IEEE, vol. 62, pp. 611-632, May, 1974.
2. Leopold, G.R., "TASI-B: A system for restoration and expansion of overseas circuits," Bell Labs. Record, pp. 299-306, Nov., 1970.
3. Sciulli, J. A. and Campanella, S. J., "A speech predictive encoding communications system for multichannel telephony," IEEE Trans. on Communications, vol. COM-21, pp. 827-835, July, 1973.
4. 安柄星, "分散配定法에 의한 時分割通信系の 容量增加에 관한 研究" 공학박사 학위 논문, 인하대학교 1975년 2월.
5. Stein, S. and Jones, J. J., Modern Communications Principles, New York: McGraw-Hill, 1967, p. 195.
6. Landau, H. J., Sampling, data transmission and the Nyquist rate," Proc. of IEEE, vol. 55, pp. 1701-1706, Oct., 1967.
7. McDonald, R.A., "Signal-to-noise and idle channel performance of differential pulse code modulation systems—particular applications to voice signals," Bell System Tech. Journal, vol. 45, pp. 1123-1151, 1966.



# Charge Storage MISFET Memory Devices

Manjin J. KIM\*

*General Electric Company, Syracuse, N.Y., U.S.A.*

(Received August 10, 1973; revised manuscript received October 30, 1973)

The critical processing parameters for fabricating MNOS nonvolatile charge storage devices are examined and methods for reliable process control are presented. A chemical technique has been found to be the best for preparing the ultra-thin gate oxide especially from the stand-point of reproducibility. This technique results in acceptable yields for LSI and facilitates the overall MNOS/LSI manufacturing process. Design and processing details for 256- and 2240-bit arrays are presented. The charge storage and transfer mechanism of the tunneling mode MNOS is analyzed in terms of device characteristics. A method for optimizing the gate dielectric structures is presented. *P*- and *n*-channel MAOS/LSI's, fabricated using pyrolytic aluminum oxide and tested via the tunneling and avalanche injection modes for charge storage, are described. The characteristics of three charge-storage MISFETs are summarized; these are the MNOS, MAOS and FAMOS devices. The advantages and disadvantages of these three device types are computed for nine different structures and operational modes.

## §1. Introduction and Summary

At present, there are three types of Metal Insulator Silicon Field Effect Transistors (MISFETs) that can store non-volatile charge when they are structured; these are metal-nitride-oxide-silicon (MNOS), metal-aluminum oxide-silicon (MAOS) and floating gate avalanche-injection MOS (FAMOS). Depending on the device structure each of these can operate in several modes; the MNOS storage via tunneling studied by Frohman-Bentchkowsky and Lenzlinger,<sup>1)</sup> Ross and Wallmark,<sup>2)</sup> Lundstrom and Svensson,<sup>3)</sup> and White and Cricchi,<sup>4)</sup> the nitride conductive MNOS studied by Sewell, Wegener and Lewis,<sup>5)</sup> a Combination of Schottky injection and tunneling studied by Dill and Toombs<sup>6)</sup> and the MAOS by either tunneling or avalanche injection and the FAMOS studied by Frohman-Bentchkowsky.<sup>7)</sup> The tunnel process is examined in two different mechanisms; a direct tunneling was proposed by Ross and Wallmark<sup>3,4)</sup> and others are inclined to Fowler Nordheim tunneling.<sup>11)</sup> The FAMOS can not electrically erase; several investigators Tarui, Hayshi and Nagai<sup>9)</sup> and Neugebauer\*\* have tried to produce electrically alterable FAMOS devices but the resultant structures are either

too complex or critical for conventional IC processing.

Among the various MIS charge storage devices the most successful, to date, are the FAMOS and the tunneling mode MNOS devices. Although FAMOS devices are commercially available, their inability to erase limits them strictly to ROM applications. MNOS devices, are not readily available because of the difficulty in controlling the quality and thickness of the SiO<sub>2</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layers. The most critical process is the growth of the SiO<sub>2</sub> layer, through which the information is charged or discharged via tunneling. It is highly desirable that the major bottleneck to the mass production of these devices be determined and it is to this end that the work presented herein has been performed.

Our experience has shown that chemical oxidation is the most reproducible way to realize the thin oxide layer that is so critical to the MNOS memory device. This technique yields reproducible device properties and facilitates the MNOS/LSI manufacturing technology. Chemical oxidation is carried out by treating the clean silicon surface in a nitric acid solution. The thickness is easily monitored by controlling the concentration of acid, the temperature, the treatment time and the quenching technique. Since the treatment temperature is low and the treatment time is quite long, it is not difficult to accurately control the oxide thickness.

\*Present address: Korea Institute of Science and Technology, Seoul, Korea

\*\*Private communication with C. A. Neugebauer at CRD, G. E., Schenectady, N. Y.



256- and 2240-bit MNOS memory chips have been designed and fabricated using the chemical oxidation process. The array design involves tradeoffs among the various desired operating parameters. A two-dimensional,  $X$ - $Y$  voltage coincident-selection mode, which facilitates single diffusion and metallization, has been adopted. For 2240-bit chips, a combinational decoding scheme was devised. The detailed processing steps and parameters for producing the 2-D, MNOS non-volatile and stable MNOS address decoders in monolithic form are also presented.

In §4 charge transfer and storage mechanisms are extensively analyzed, and some numerical comparison between measured and calculated values are presented. The fact that the calculated oxide tunneling current, using the measured device parameters, agrees well with the measured amount of charge suggests that the transfer mechanism is dominated by the Fowler-Nordheim mechanism.<sup>11)</sup> For the tunneling mode MNOS device, it is shown that nitride conduction is mostly by the Poole-Frenkel<sup>10)</sup> mechanism, field ionization<sup>11)</sup> and Mott-Twobe<sup>12)</sup> currents do not contribute much to information change and its retention. However, the nitride thickness strongly influences the oxide field and thus, it is very important that the optimum thickness, for fast read-write memory, be realized.

It is necessary that the trap density at the  $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$  interface be high and the initial positive charge density be low (for low threshold values). Both of these characteristics can only be realized if the quality of the nitride layer is high.

In the final section the performance characteristics, particularly the write and erase properties, of the nine different types of charge storage MISFETs investigated thus far, are summarized. Information is presented on  $p$ - and  $n$ -channel tunnel MAOS and  $p$ -channel avalanche injection MAOS devices,  $p$ - and  $n$ -channel 256-bit MAOS memories made with pyrolytic  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , the improved FAMOS structures, multi-junction diffused structures<sup>9)</sup> for hole injection and, finally, overlap gate structures<sup>9)\*</sup> for MOS Schottky injection.

## §2. The Chemistry of Ultra-Thin Oxide Layers

### 2.1 General description

Charge storage devices that operate via the tunneling mode require an ultra-thin oxide layer (of the order of  $20\text{\AA}$ ) between the silicon substrate and the gate insulator; this thin layer is extremely difficult to realize in a reproducible manner. The conventional thermal oxidation techniques, low temperature steam or dry thermal processes, simply cannot be readily controlled to yield reproducible ultra-thin films.

We, however, have developed a chemical oxidation process that yields the desired ultra-thin films in a reproducible manner. When this technique is incorporated into the fabrication of charge storage devices, the resultant MNOS and/or MAOS devices exhibit acceptable and reproducible characteristics. In addition, the new technique actually facilitates the manufacturing process.

The method involves treatment of the silicon surface with a nitric acid solution immediately after gate oxide cleaning. The thickness is monitored by careful control of the processing conditions-temperature, time and acid concentration. The very low treatment and long time involved actually facilitates control of the process.

The film thickness and dielectric constant measurements are made using ellipsometry in which the Gaertner Model L119 ellipsometers was employed. Computer programs have been developed to accurately solve the fundamental equation of ellipsometry<sup>13)</sup>. This program can measure the average value of film thickness,  $x$ , with an accuracy of better than  $1\text{\AA}$ , and the value of refractive index,  $n$ , with an accuracy better than 1%. This measurement method was used to monitor the thin gate oxide thickness as a control feedback.

### 2.2 Basic mechanism

The  $\text{HNO}_3$  oxidation process probably proceeds via an intermediate series of autocatalytic reactions in which  $\text{HNO}_2$  is first formed by reactions between  $\text{N}_2\text{O}_4$ , NO and water as follows:

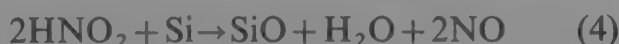


\* Private communication with C. A. Neugebauer at CRD, G. E., Schenectady, N. Y.

It is well known that surface atoms of silicon are so active that, at room temperature in air, they form oxides as large as 10Å. The oxidation step in the film growth process is assumed to be:



In concentrated  $\text{HNO}_3$ , the potential difference between the silicon and electrolyte is as much as 0.5V and the ionization and ion migration through the thin oxide will be enhanced by this potential. The silicon atoms react with  $\text{HNO}_2$ , which is a more active oxidizing agent than  $\text{HNO}_3$ <sup>14)</sup>, according to the reaction:



The oxide,  $\text{SiO}$ , grown in conformity with reaction (4) is the monoxide rather than the dioxide. The measured reflective index of the chemical oxide is about 2.3, which verifies that the film composition is, indeed, close to  $\text{SiO}$ .

Like Chemical stain films on silicon, the rate of film growth, for the initial stage of oxidation, appears to follow an equation of the form:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_R}{2x} \quad (5)$$

Here  $k_R$ , the rate constant, depends on the temperature in accordance with the Arrhenius equation

$$k_R \propto \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (6)$$

where  $E_a$  is the thermal activation energy. For low concentrations, the oxidation rate is also proportional to the molar concentration of  $\text{HNO}_3$ . Therefore, the oxidation rate can be expressed as

$$\frac{dx}{dt} = k_o \frac{C^n}{x} \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (7)$$

where  $C$  is the concentration of  $\text{HNO}_3$  in moles per liter,  $n$  is the reaction order and  $k_o$  is the frequency factor.

In order to determine the reaction order, the slopes of the thickness squared versus time curves, that is the parabolic film growth rate,  $k_R$ , were plotted as a function of the nitric acid concentration (see Fig. 1). The slope of the curve is 0.14, which is the reaction order of the rate equation. The thermal activation energy,  $E_a$ , is found to be 0.39 eV.<sup>15)</sup> From eq. (5) and Fig. 1,  $k_o$  is found to be 32.2. Therefore,

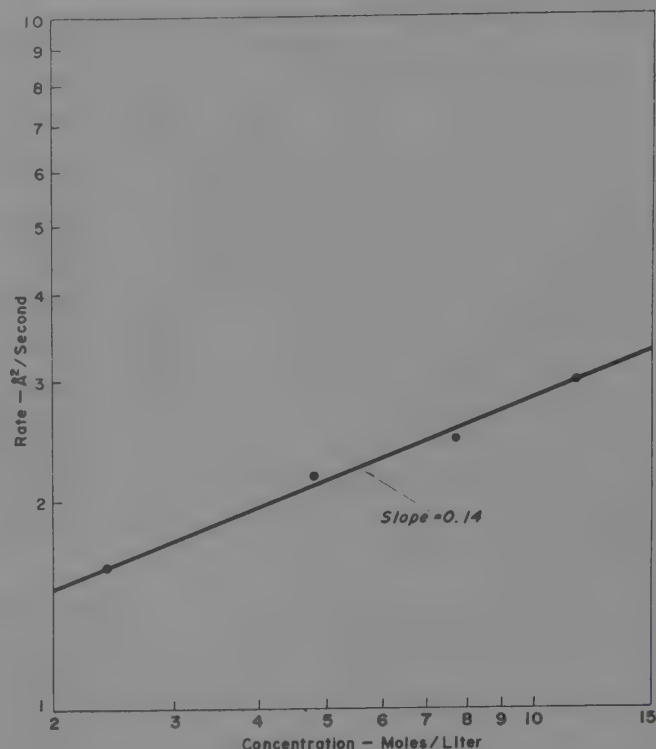


Fig. 1. Thickness squared versus time slopes as a function of concentration, for 2Ω-cm *n*-type silicon used for MNOS substrate.

the chemical oxide growth rate equation can be written as

$$\frac{dx}{dt} = 32.2 \frac{[\text{HNO}_3]^{0.14}}{x} \exp\left(\frac{-0.39}{kT}\right) \quad (8)$$

where the oxide thickness,  $x$ , is in angstroms and the nitride concentration,  $[\text{HNO}_3]$ , is in moles per liter.

### §3. Array Design and Processing

#### 3.1 Design considerations

It is possible to achieve two-dimensional arrays of variable threshold MNOSFETs using multi-diffusion to isolate one row of devices from another and/or from decoding circuits. Since the yield and cost of the monolithic IC's are affected by the process complexity, it is necessary to make the array with single diffusion and metallization.

The two-dimensional array shown in Fig. 2 uses only a single diffusion and then a metallization step. The type of organization shown can, of course, be applied to either *p*- or *n*-channel devices. Actually, the 2-D organization shown here allows one bit of information to be stored in less than a single device, in as much as the source is shared by two adjacent memory sites. Furthermore, each site in the array can be directly tested and evaluated since there are no other devices in series with any of the



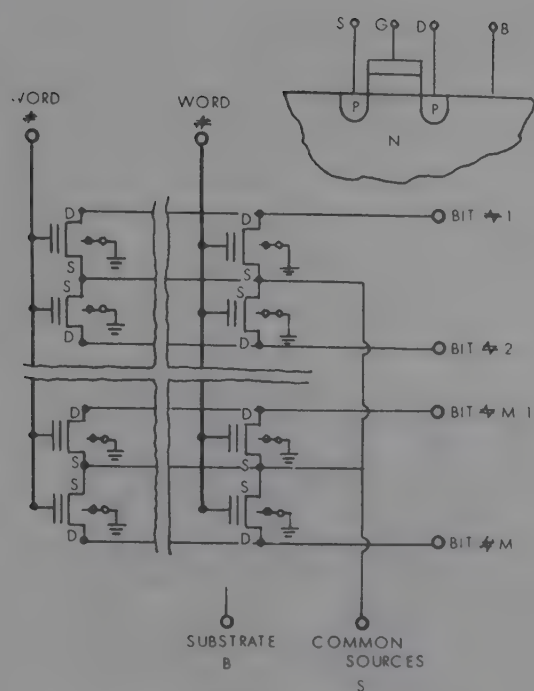


Fig. 2. Schematic of basic 2-D M×N MNOS Memory.

memory element terminals.

Using the above-described 2-D organizational scheme a 256-bit MNOS memory array was designed. The layout rules for an MNOS memory are the same as for a conventional MOS device, except that a single MNOS device represents one cell compared with about a few devices per cell for the MOS. A proper layout of an MNOS array eliminates most of the ohmic contacts, thus considerably enhancing yield. MNOS memory cells, with the X-Y voltage coincident selection mode now being used, can be closely packed in one direction and do not require contact except for the cells at both ends. Therefore, the design of the memory cell is quite simple.

The largest MNOS memory array we have designed and fabricated is a 2240-bit chip with drain line decode circuitry on the memory chip itself. The array is organized as 560 words by 4 bits and the chip contains 2240 variable threshold MNOS devices and 844 “fixed” MNOS devices for a total of 3084 active devices. The chip size is approximately 95×135 mils with 24 pads for external connections. The topological layout of the 2240-bit chip is shown, functionally, in Fig. 3.

3.2 The array fabrication process

There are several basic differences between the fabrication processes for MNOS and standard MOS devices. The most significant of these is the formation of the gate dielectric,

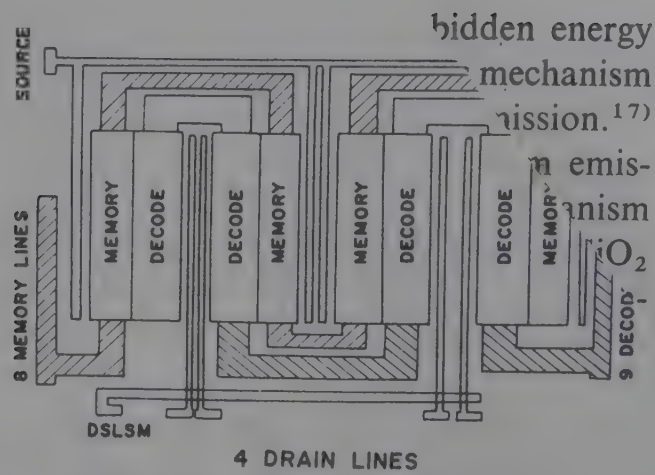


Fig. 3. Topological layout of 2240-bit MNOS memory array.

which requires the growth of a very thin layer of SiO<sub>2</sub> and a specific thickness of nitride. To reproducibly grow 20Å or less of SiO<sub>2</sub> is difficult; and the maintenance of consistent nitride properties can also be a problem. There are also difficulties in etching the chemically inert nitride. In addition the usual MOS processing problems, such as cleaning, etching and photo-resist stripping, are always present. The detailed processing steps for achieving a stable and

Table I. Process Steps Involved in Decoded MNOS Memory.

Step No.	Description
1	Initial cleaning
2	Initial oxidation—1.4 micron SiO <sub>2</sub> in steam
3	Dry nitrogen annealing—1 hour at 1100°C
4	Drain-source open—standard photo-resist technique
5	Drain-source predeposition—50 ohms/sq from BCl <sub>3</sub> source
6	Oxide-seal and drive-in—junction depth of 0.05 mil
7	Stable gate open—standard photo-resist technique
8	Stable gate oxidation—500Å with dry O <sub>2</sub>
9	Memory gate open—standard photo-resist technique
10	Memory gate oxidation—20Å chemical oxide
11	Nitride deposition—1000Å by pyrolysis at 850°C
12	Oxide deposition—silox deposition at 400°C
13	Contact Open—pattern SiO <sub>2</sub> by standard photo-resist method
14	Contact etch—Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> etch in hot H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> followed by SiO <sub>2</sub> etch in HF
15	Metallization—Ti-Al evaporation with E-Beam
16	Electrode pattern—standard photo-resist technique
17	Alloying—at 500°C in nitrogen atmosphere



It is well known  
are so active  
they form  
step in the



le chip are  
he 256-bit  
e process  
success-  
ays and  
. 5.  
red on  
y test.

An automated wafer probe system is used in conjunction with a Teradyne J259D computer controlled test system. Each bit in the individual memory arrays is tested on a go/no-go bases for junction breakdown and gate integrity. The percentage of memory arrays that pass the combined tests is approximately 20%, based on a sample of 3350 arrays of 256-bit devices.

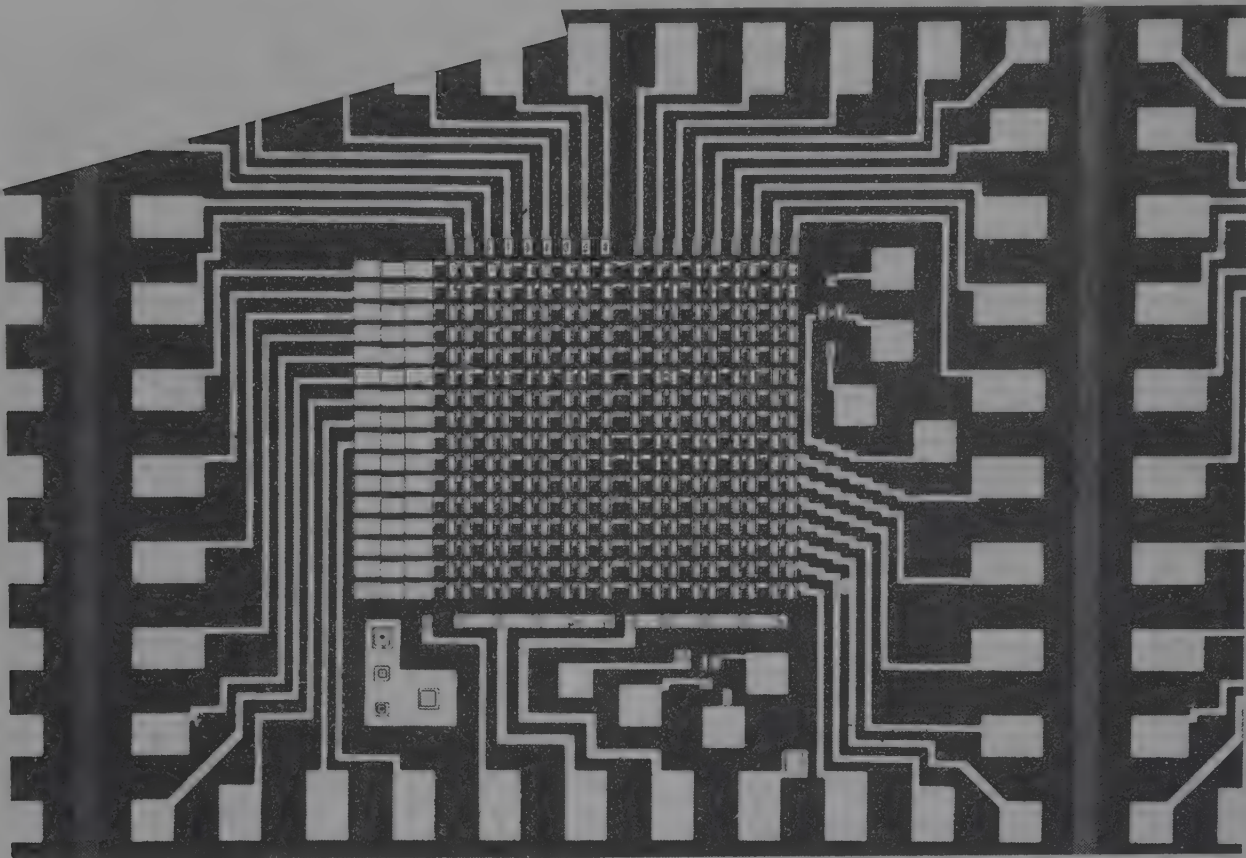


Fig. 4. 256-bit MNOS memory array.

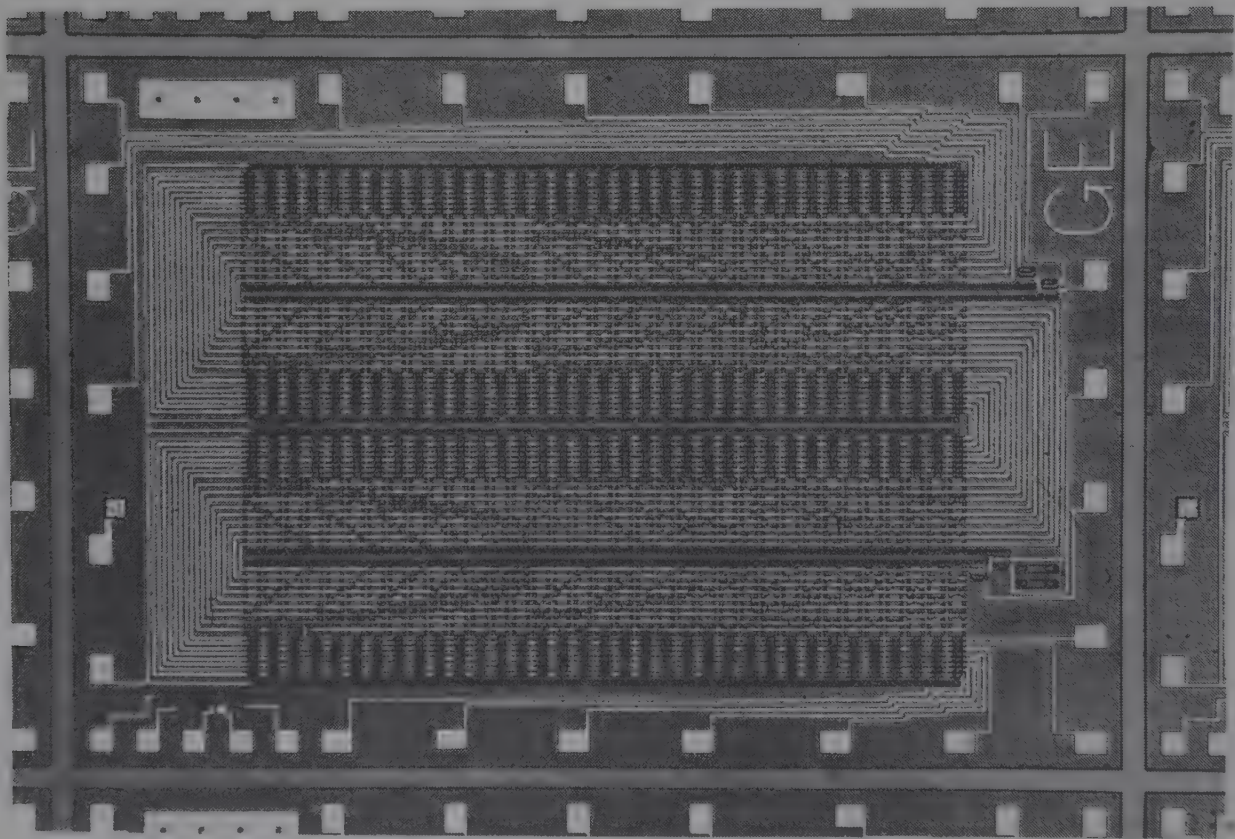


Fig. 5. Decoded 2240-bit MNOS RAM.



Table II. Memory Array Characteristic—256 and 2240 Bit Arrays.

	256 Bit Array	2240 Bit Array
1. Chip Size	3,960 mil <sup>2</sup> (66×60)	12,784 mil <sup>2</sup> (136×94)
2. Ohmic Contacts	28	12
3. Memory Gate Area	0.4 mil <sup>2</sup>	0.09 mil <sup>2</sup>
4. Active Devices	288	3,084
5. Stable Decode Devices	0	844
6. Pad Number	38	24

Table II presents the principal factors that affect chip yield. Based on past experience, the order of importance of these factors is: (1) Chip size, (2) number of ohmic contact, (3) memory gate area, (4) number of active devices, (5) number of stable decode devices and (6) pad number. This order may vary depending on the specific process and design rules utilized. If it is assumed that the ohmic contact and device size effect cancel each other, the yield of the 2240-bit memory array will, approximately, 5%, which generally agree with experiments.

#### §4. MNOS Charge Transport Theory

The operational principle of an MNOS memory device is, essentially, the storage of charge after it has been transferred through the dielectrics. Since SiO<sub>2</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> are good dielectrics, the electrical conductivity at low field is small. When the electric field is increased above 10<sup>6</sup>V/cm, the conductivity through these dielectrics is significantly increased. Therefore, when deep traps are present in these dielectrics, they can be charged or discharged with a positive or negative electric field. In the case of an MNOS device there are a large number of deep traps at the SiO<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> interface, due to the lattice and physical property mismatches. When the conductivity of one layer of the dielectrics is larger than that of the other, charge storage can result.

There are two charge transfer mechanisms through the SiO<sub>2</sub> layer. One is avalanche injection<sup>16)</sup> at the SiO<sub>2</sub>/Si interface under a high field. When *n-p* junction avalanche breakdown is present at the interface, charge injection to the SiO<sub>2</sub> conduction band is enhanced. The second transport mechanism is

direct tunneling through the forbidden energy gap when the oxide is very thin. This mechanism is limited by Fowler-Nordheim emission.<sup>17)</sup> In an MNOS device, Fowler-Nordheim emission is a dominant conduction mechanism through the SiO<sub>2</sub> layer, because the thin SiO<sub>2</sub> layer is a more favorable condition for tunneling than for avalanche plasma injection. Tunneling, itself, is a temperature-independent process; but the number of electrons of a given energy incident on the barrier does depend on the temperature. Considering this temperature effect, the Fowler-Nordheim theory for the current density is modified<sup>8)</sup> to:

$$J_o = (q^3 E^2 / 8\pi h \phi) [\pi C k T / E_o / \sin(\pi C k T / E_o)] \times \exp[-4(2m)^{1/2} \phi^{3/2} / 3kqE_o] \quad (9)$$

where  $J_o$  = current density through SiO<sub>2</sub>

$h$  = Plank's constant

$q$  = electronic charge

$E_o$  = oxide field,  $\phi$  = barrier height

$m$  = effective electron mass

$k$  = Boltzmann's constant

$T$  = absolute temperature, and

$C = 4\pi(2m\phi)^{1/2} h q$ , a constant characteristic of the barrier height of the interface.

The nitride, in the MNOS structure, is relatively thick, which excludes the possibility of tunneling. The transport mechanism in nitrides is known to be bulk controlled rather than external electrode controlled. The nitride current density,  $J_n$ , is comprised of three components<sup>10)</sup>:

$$J_n = J_{n1} + J_{n2} + J_{n3}$$

where

$$J_{n1} = C_1 E_n \exp\{-q[\phi_1 - (qE_n/\pi\epsilon_n)^{1/2}]/kT\} \quad (10)$$

$$J_{n2} = C_2 E_n^2 \exp(-E_2/E_n) \quad (11)$$

$$J_{n3} = C_3 E_n \exp(-q\phi_3/kT) \quad (12)$$

In these equations,  $E_n$  is the electric field in the nitride,  $\phi_1$  is the barrier height,  $\epsilon$  is the permittivity of free space, and  $\epsilon_n$  is the dynamic dielectric constant for nitride. The other symbols are constants, characteristic of the corresponding conduction mechanism.

$J_{n1}$  is a current component associated with the Poole-Frenkel<sup>11)</sup> effect, i.e., field-enhanced thermal excitation of trapped electrons into the nitride conduction band or internal Schottky

emission.  $J_{n2}$  is a current component associated with the field ionization of trapped electrons into the nitride conduction band.  $J_{n3}$  is the current density associated with the Mott-Two-be trap-hopping process.<sup>14)</sup>  $J_{n3}$  represents the ohmic  $I$ - $V$  characteristic, and is exponentially dependent on temperature with a thermal activation energy,  $\phi_3$ , for the hopping process.

Since we can calculate the oxide and nitride field from the eqs. (15) and (16), the oxide current density,  $J_o$ , and the nitride current density,  $J_n$ , can be calculated from eqs. (9) through (12).  $J_o$  was calculated with  $q^3/8\pi\hbar\phi = 1.0 \times 10^{-5}$  A/V<sup>2</sup> and  $4(2m)^{1/2}\phi^{3/2}/3kq = 2.54 \times 10^8$  V/cm and the constant,  $C$ , obtained from ref. 5 as  $1.12 \times 10^{27}$  (C·cm)<sup>-1</sup>. Using these values, the oxide current density,  $J_o$ , at room temperature was calculated to be  $5.41 \times 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup> for an initial oxide field of  $8.0 \times 10^6$  V/cm, when  $Q_1 = 0$ . When  $Q_1$  is increased to  $9.6 \times 10^{-7}$  C/cm<sup>2</sup> or  $6.0 \times 10^{12}$  states/cm<sup>2</sup>,  $J_o$  is drastically reduced to  $1.46 \times 10^{-13}$  A/cm<sup>2</sup>. In other words there is almost no oxide current when  $Q_1$  is near saturation.

The nitride current,  $J_{n1}$ , contributed by the Poole-Frankel effect was calculated using a value for the constant,  $C_1$ , of  $2.5 \times 10^{11}$  A/V·cm. Using the calculated value  $E_n$  of  $3.7 \times 10^6$  V/cm,  $J_{n1}$  at room temperature was calculated to be  $1.08 \times 10^{-10}$  A/cm<sup>2</sup>, which is much less than  $J_o$ .  $J_{n2}$  was also calculated, using the values for the constants  $C_2$  and  $E_2$  of  $3.5 \times 10^{-10}$  A/V<sup>2</sup> and  $1.2 \times 10^8$  V/cm, respectively. For the same nitride field,  $J_{n2}$  was calculated to be  $4.29 \times 10^{-12}$  A/cm<sup>2</sup>, which is one and a half orders of magnitude less than  $J_{n1}$ .

In the above analysis the major charge transition occurs through the oxide. The next question is, then: How does the charge decay when the gate voltage is removed? For the conditions,  $Q_1 = 9.6 \times 10^{-7}$  C/cm<sup>2</sup>,  $x = 40 \text{ \AA}$ ,  $d = 1000 \text{ \AA}$ ,  $E_o = 5.1 \times 10^6$  V/cm and  $E_n = 1.2 \times 10^5$  V/cm, from eq. (9),  $J_o$  was calculated to be  $0.97 \times 10^{-23}$  A/cm<sup>2</sup>, and  $J_{n2}$  was negligibly small. This analysis shows that the major charge decay is not through the nitride but the oxide layer. When the dielectric thicknesses are reduced proportionately, *e.g.*,  $x = 20 \text{ \AA}$  and  $d = 500 \text{ \AA}$ ,  $E_o$  and  $E_n$  remain unchanged and, then,  $J_o$  is the major charge loss. The oxide current,  $J_o$ , plays the major role in tunneling in MNOS devices. The nitride current,  $J_n$ , becomes

important when the nitride layer becomes so thin that  $J_n$  is larger than  $J_o$ . In this case both charge storage and decay occur through the nitride layer. This mode of operation is not recommended because its performance as a memory device is much inferior to the tunneling mode device.

Based on the above numerical analysis, eq. (9) is the major rate controlling factor. If we assume that there are enough traps to capture all of the carriers tunneling through the oxide, then

$$Q_1(t) = Q_1(0) + \int J_o dt \quad (13)$$

where  $Q_1(0)$  is the initial charge in the trap. When the nitride current becomes significant,  $J_o$  should be replaced by  $(J_o - J_n)$ . Differentiating eq. (13) and substituting eq. (9)

$$\frac{dQ_1(t)}{dt} = J_o = C_o E_o^2 \exp\left(-\frac{E_1}{E_o}\right) \quad (14)$$

In eq. (14) the original Fowler-Nordheim theory which does not contain the temperature factor, was used. By analyzing the potential equilibrium across the dielectric as shown in Fig. 6,  $E_o$  and  $E_n$  can be calculated as:

$$E_o = \frac{(V_g - \psi_s + \phi_{MS} + \psi_{SO})}{\{x + (\epsilon_o/\epsilon_n)d\}} + \frac{Q_1}{\{\epsilon_o + \epsilon_n(x/d)\}} \quad (15)$$

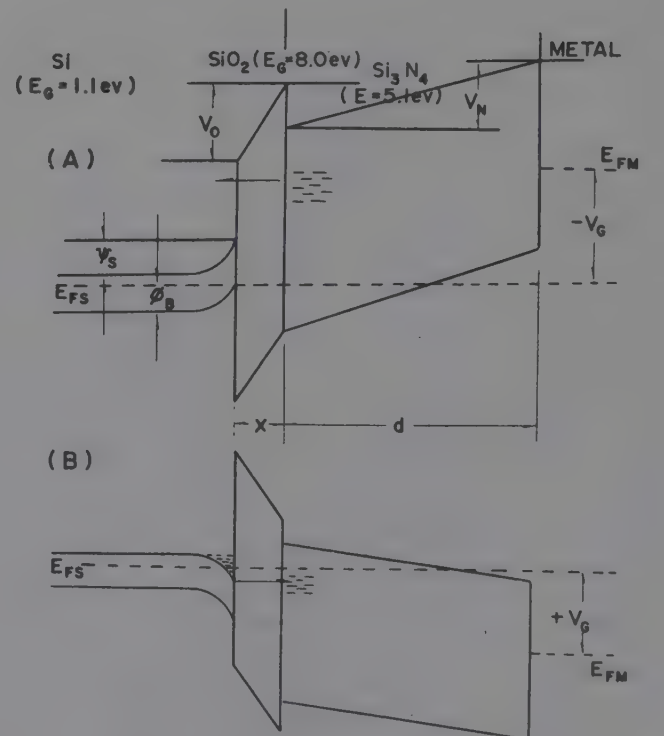


Fig. 6. Energy band configuration of *p*-channel MNOS memory. (a) during discharging with a negative gate bias, and (b) during charging with a positive gate bias.



$$E_n = \frac{(V_g - \epsilon_s + \phi_{MS} + \psi_{SO})}{\{d + (\epsilon_n/\epsilon_o)x\}} + \frac{Q_1}{\{\epsilon_n + \epsilon_o(d/x)\}} \quad (16)$$

where  $\epsilon_o$  and  $\epsilon_n$  are, respectively, the dielectric constant of the oxide and nitride,  $\psi_{SO}$  is the surface potential measured from the conduction band with zero gate bias,  $\psi_s$  is surface potential from the silicon surface to the bulk material,  $V_g$  is the gate voltage,  $\phi_{MS}$  is the potential difference between metal and semiconductor, and  $x$  and  $d$  are, respectively the thickness of oxide and nitride. By substituting eq. (15) into eq. (14) we obtain,

$$\frac{dQ_1(t)}{dt} = C_o[a - bQ_1(t)]^2 \exp\left[-\frac{E_1}{a - bQ_1(t)}\right]$$

or  $t = \int \left\{ \exp\left[\frac{E_1}{a - bQ_1(t)}\right] / C_o[a + bQ_1(t)]^2 \right\} dQ_1(t)$  (17)

where  $a = (V_g - \psi_s + \phi_{MS} + \psi_{SO}) / (x + \epsilon_o d / \epsilon_n)$  and  $b = 1 / \epsilon(\epsilon_o + \epsilon_n x / d)$

Solution of eq. (17) gives  $Q_1(t)$  as a function of time.

For a zero gate voltage the constant,  $a$ , becomes very small and can be neglected, which simplifies eq. (17) to:

$$t = \int \left\{ \exp\left[-\frac{E_1}{bQ_1(t)}\right] / C_o b^2 Q_1(t)^2 \right\} dQ_1(t) \quad (18)$$

from eqs. (18), the change in threshold voltage,  $\Delta V_T$ , can be obtained:

$$\Delta V_T = Q_1(t) / C_n \quad (19)$$

where  $C_n$  is the nitride capacitance, i.e.,  $\epsilon_n/d$ .

## §5. Structural Optimization

For high speed applications, the MNOS gate insulators must be optimized. To achieve the optimum device is, of course, a very difficult task, but structural improvements are always possible. First of all we need to analyze the detailed interrelationship between the thickness of the  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  layer as a function of the electric field. In this section we show that the nitride thickness, which is the less critical process parameter, is a more significant factor than oxide thickness in terms of its effect on speed.

Figure 7 shows the oxide field for fixed nitride thickness of  $1000\text{\AA}$ ,  $E_o$ , as a function

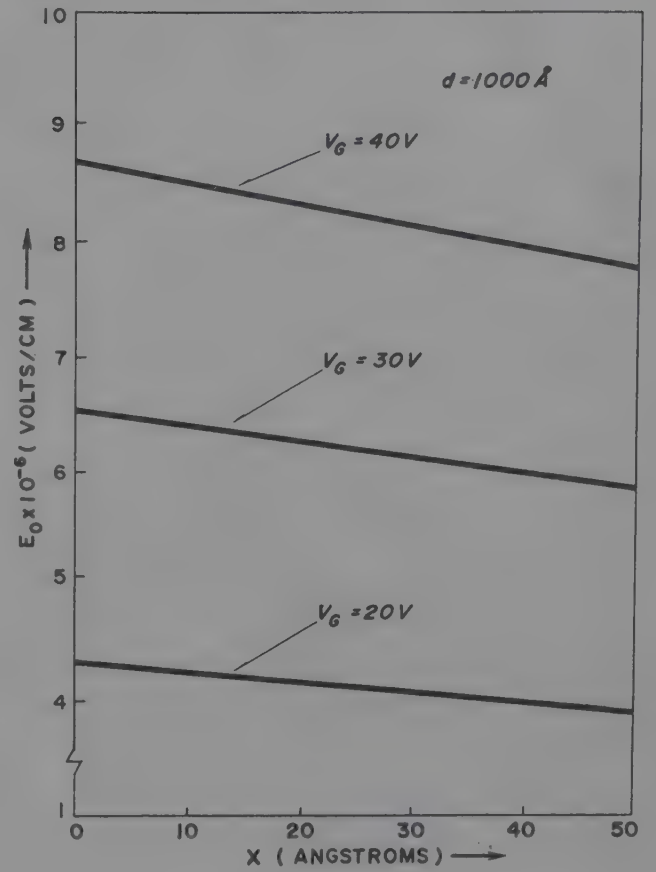


Fig. 7. The oxide field  $E_o$  as a function of oxide thickness  $x$  with applied gate voltage as a parameter, for a given nitride thickness  $d$  of  $1000\text{\AA}$ .

of oxide thickness,  $x$ , with the applied gate voltage,  $V_g$ , as a parameter.  $E_o$  changes very little as the oxide thickness increases from zero to  $50\text{\AA}$ , which is about the upper limit for useful MNOS devices. This simple analysis, itself, proves that a reduction of the oxide does not increase the tunneling current very much for this thickness range, which means that we cannot realize fast MNOS devices merely by reducing the oxide thickness.

Figure 8 shows  $E_o$  as a function of  $d$  with  $V_g$  as parameter.  $E_o$  increases very rapidly as  $d$  decreases from  $1000$  to  $300\text{\AA}$ . A similar results were obtained in the oxide thickness range where the oxide thickness is significantly less than the nitride thickness. This analysis was first done between  $300$  and  $1000\text{\AA}$  because this range is applicable to the MNOS process. The horizontal dotted line at  $7.4 \times 10^6$  V/cm (critical field for charge transfer) in Fig. 8 is the  $E_o$  value that transfers a useful charge according to eq. (3) and our previous discussions. For  $20\text{\AA}$   $\text{SiO}_2$ , the upper limit of  $d$  for  $30$  volt operation is  $900\text{\AA}$  and for  $20$  volt operation it is about  $600\text{\AA}$ .

Figure 9 shows the nitride field as a function of nitride layer thickness with the applied gate voltage as a parameter, for  $20\text{\AA}$   $\text{SiO}_2$ . Like  $E_o$ ,

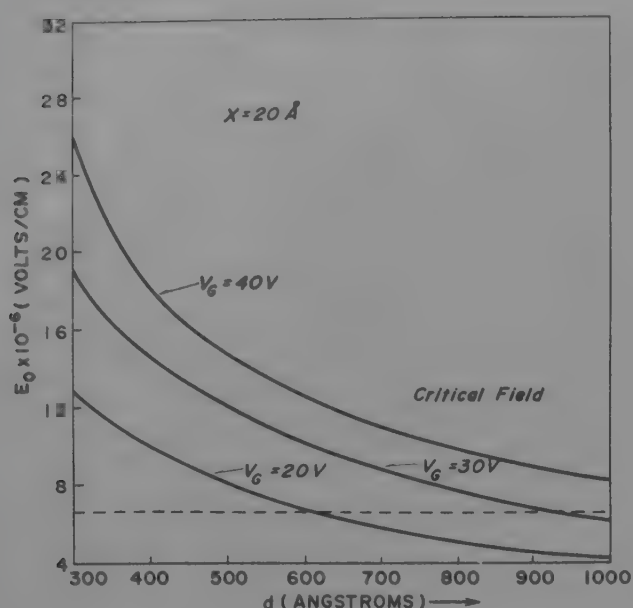


Fig. 8. The oxide field  $E_0$  as a function of nitride thickness  $d$  with the applied gate voltage as a parameter, for a given oxide thickness  $x$  of 20 Å.

$E_n$  is a strong function of nitride thickness. The horizontal dotted line is the nitride field value above which  $J_n$  becomes a significant factor in MNOS devices, according to eqs. (10) and (11). If the MNOS device is operated much above this field, nitride conductive MNOS mode operation will take place. Therefore, the desired tunneling mode operation can be secured when the nitride layer is thicker than the crossing point of the dotted and full lines in Fig. 9.

A similar analysis can also be done for the charge decay when the gate voltage is removed after the charge storage.  $E_0$  can also be calcu-

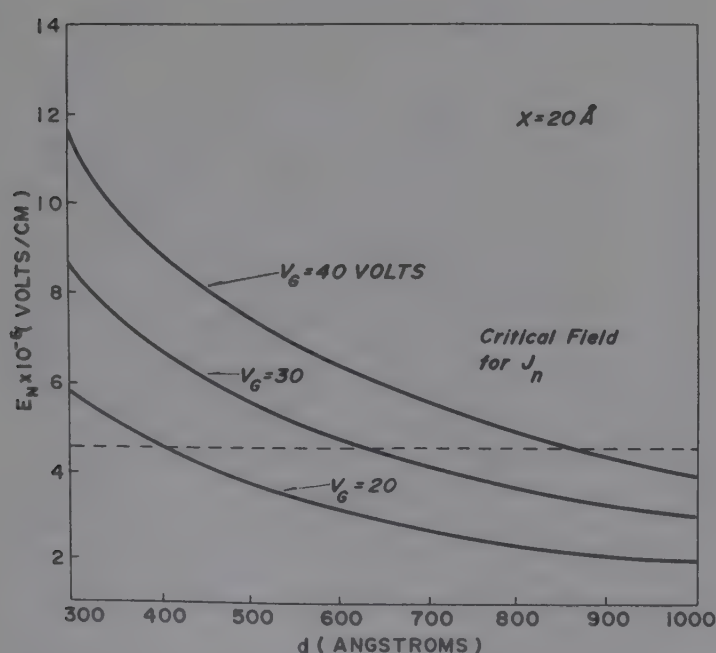


Fig. 9. The oxide field  $E_n$  as a function of nitride thickness  $d$  with the applied gate voltage as a parameter, for a given oxide thickness  $x$  of 20 Å.

lated using eq. (15). The same charge density,  $9.6 \times 10^{-7} \text{ C/cm}^2$ , was used to make it consistent with the theoretical analysis in the previous section. In Fig. 10A,  $E_0$ , for  $V_g=0$ , was plotted as a function of  $d$  with  $x$  as a running parameter. According to Fig. 10A,  $E_0$  seems to have little effect on  $x$  or  $d$ . However, both  $x$  and  $d$  have a much larger effect on  $E_n$ . Figure 10B shows  $E_n$  as a function of  $d$  with  $x$  as a parameter. In this case  $E_n$  increases by a factor of about 3 as  $d$  decreases from 1000 to 300 Å. The value of  $x$  also has a much greater influence, compared to the case shown in Fig. 10A. This means that both the  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  thickness are very important factors controlling the charge decay current through the nitride layer.

Using the chemical oxidation and ultraclean gate oxidation processes<sup>18)</sup> the value of the initial positive charge density,  $Q_{ss}$ , is dictated by the subsequent nitride process to obtain low  $Q_{ss}$  values. We found that a high  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  ratio is needed and an inert carrier gas, other than hydrogen; these steps prevent any positive silicon or hydrogen ions from getting to the nitride. However, the most important parameter controlling the value of  $Q_{ss}$  is still the deposition temperature. Through an extensive study of trap density as a function of nitride deposition temperature, an optimum deposition temperature was found to be 850°C at which the high trap density and the low threshold temperature were achieved.

## §6. Comparison with Other Charge Storage MIS Devices

Although our investigation has been focused primarily on the tunneling mode MNOS, we have also fabricated, tested and evaluated other charge storage MIS devices such as MAOS and nitride conducting MNOS.

We have always found that nitride conducting MNOS devices are poorer than tunneling mode MNOS devices. In the following discussion "MNOS device" refers to the tunneling mode, not nitride-conducting MNOS devices. Storage devices based on the injection mode are also discussed in some detail because there is a possibility that MNOS device performance can be improved by operating in the avalanche injection mode.

Both  $p$ - and  $n$ -channel enhancement mode



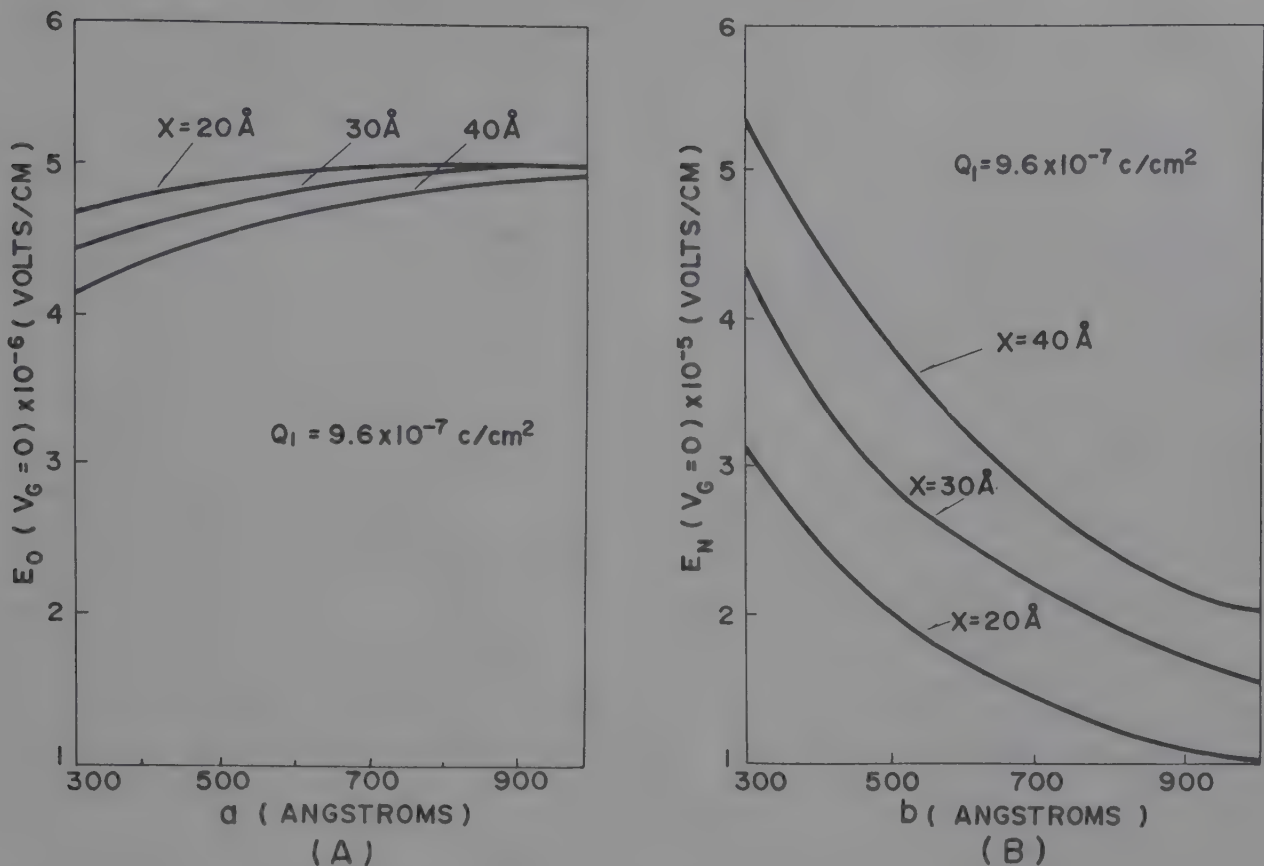


Fig. 10. Oxide and nitride field as a function of thickness of dielectric.

- (a) The oxide field  $E_0$  for zero gate voltage as a function of nitride thickness  $d$  with oxide thickness as a parameter, for a given storage charge  $Q_i$  of  $9.6 \times 10^{-7} \text{ C/cm}^2$ .
- (b) The nitride field  $E_n$  for zero gate voltage as a function of nitride thickness  $d$  with oxide thickness as a parameter, for a given storage charge  $Q_i$  of  $9.6 \times 10^{-7} \text{ C/cm}^2$ .

MAOS-FETs were made using (100) oriented silicon. The fabrication process is identical to that used for MNOS devices except, of course, that the nitride was replaced by  $\text{Al}_2\text{O}_3$  deposited by hydrolyzing  $\text{AlCl}_3$  in a mixture of  $\text{H}_2$  and  $\text{CO}_2$  at  $900^\circ\text{C}$ . Information can be written, using either device, by applying a positive pulse of 30V. When the  $V_T$  value of a  $p$ -channel device changes from negative to positive it yields a depletion mode device with a positive gate pulse. For  $n$ -channel devices, the value of  $V_T$  changes from 2 volts to as high as 16 volts. Both of these observations mean that the stored charge for MAOS is in the form of electrons rather than holes. The positive gate pulse causes the electrons to tunnel through the thin oxide and be stored in the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layer.

One big problem that is experienced with MAOS devices is difficulty in erasing. When the same pulse amplitude and width (30 V and 1 msec) were used as for writing,  $V_T$  showed no tendency to revert to its original value. When the erase voltage was raised above  $-40$  volts  $V_T$  began to change but still never returned to its original value this was the case even when a

$-50$  V pulse was used. When the erase voltage is increased beyond  $-50$  volts electrons are injected from the metal electrode to the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layer, preventing  $V_T$  from returning to the original value. These results are in fairly close agreement with those of Nakanuma, *et al.*<sup>20)</sup> Sato *et al.*<sup>21)</sup> claims that the erase function can be performed with a pulse amplitude of  $-40$  V. His erase pulse, which is three orders of magnitude higher than his writing pulse is basically the same situation that we have observed. These results suggest that while MAOS may be suitable for ROM or electrically-alterable read-mostly memory applications they have quite a way to go before they are suitable as fast read-write memories.

We have observed a change of state in normal avalanche injection MAOS devices. The drain and source diffusion process can be changed so that avalanche breakdown will occur at low voltages. In normal MNOS devices both the write and erase signal come through the gate electrode. The major problem is the requirement of two polarity pulses, a negative pulse for writing and a positive pulse for erasing, which makes it very difficult to integrate a full decode

Table III. Comparison of Present Charge Storage Memory Devices

Device Structure		MNOS			MAOS		FAMOS			
Device Type		p-ch Tunnel	p-ch Conductive	n-ch Tetrode	n-ch Tunnel	p-ch Tunnel	p-ch Injection	p-ch Si-Gate	p-ch + p n-n p	p-ch 9)* Overlap Gate
Writing	Charging Mode	Tunnel	Conduction	Sch. Inj	Tunnel	Tunnel	Aval. Inj.	Aval. Inj.	Aval. Inj.	Aval. Inj.
	Charge Motion to Pulsed Electrodes	e <sup>-</sup> to sub	e <sup>-</sup> to Gate	e <sup>-</sup> to Trap	e <sup>-</sup> to Trap	e <sup>-</sup> to Trap	e <sup>-</sup> to Trap	e <sup>-</sup> to Float Gate	e <sup>-</sup> to Float Gate	e <sup>-</sup> to Float Gate
	Sign & Volt Level (V)	Gate	Gate	G1, G2, Drain	Gate	Gate (or Sub)	Drain	Drain	p+ Drain	Drain
	Speed (msec)	-30	+30	10, 50, 20	+40	+30 (or -30)	-40	-50	-33	-40
	Written State	0.1	100	0.001	0.01	0.1	1	1	1	1
	ΔV <sub>T</sub> Shift (V)	Enhance	Deplet.	Enhance.	Enhance.	Deplet.	Deplet.	Deplet.	Deplet.	Deplet.
Erasing	Non-volatility (year at %)	-7	-8	+5	+9	+6	+5	+10	+8	+10
	Capability & Hysteresis Loop	1 at 20%	500 at 50%	0.1 at 4%	0.3 at 10%	0.5 at 10%	0.4 at 10%	1 at 10%	1 at 10%	1 at 10%
	Discharging Mode	Easy & Symmetric Tunnel	Easy & Symmetric Conduction	Medium & Asymmetric Tunnel	Medium & Asymmetric Tunnel	Difficult & Asymmetric Tunnel	Difficult & Asymmetric Tunnel	Not Capable	Possible with V <sub>G2</sub> = -50 Aval. Inj.	Possible with G2 Sch. Inj.
	Charge Motion to Pulsed Electrodes	e <sup>-</sup> to Trap	e <sup>-</sup> to Trap	e <sup>-</sup> to Sub	e <sup>-</sup> to Sub	e <sup>-</sup> to Sub	e <sup>-</sup> to Sub.	—	h <sup>+</sup> to Trap n <sup>+</sup> in p-source	e <sup>-</sup> to Sub.
	Sign & Volt Level (V)	Gate (or sub)	Gate	G2	Gate (or Sub )	Gate	Gate	—	+20	G2 -40
	Speed (m sec)	+30 (or -30)	-30	>-60	-40 (or -40)	-50	-50	—	—	—
	ΔV <sub>T</sub> Shift (V)	0.1	100	>1	10	1000	500	—	2	1
	V <sub>T</sub>	+7	+8	-5	-9	-4	-4	—	-8	-10
	Typical Interrogating Voltage (V)	-3	-4	+2	+4	-1	-1	—	-2	-2
	Fabrication Difficulties	-8	0	V <sub>G1</sub> = +10 V <sub>G2</sub> = +5	+12	0	0	0	0	0
		Easy	Medium	Very Difficult	Medium	Easy	Easy	Easy	Difficult	Difficult

\*Private communication with C. A. Neugebaur at CRD, G. E., Schenectady, N. Y.



on the same chip. If we write the MAOS through the drain, electrons injected by an avalanche breakdown will be stored at the interface of the insulators. The electron storage will change the MAOS from an enhancement to a depletion mode device and, thus, turn on the channel. In normal MNOS devices the electrons move in the other direction leaving a hole charge behind that increases the threshold voltage to a higher state. So far there is not much difference in writing, but the same negative polarity pulse can be used for the gate to erase the information by sending the stored electrons back to the silicon by tunneling. Since one negative polarity can be used for the writing drain and erasing gate, this type of memory can be fully decoded using a composite process.

In Table III, several different types of MNOS and MAOS devices are compared to other charge storage devices. Typical write erase and read characteristics are listed so that the relative advantages and disadvantages of each can be compared. Charge storage by light, X-ray, E-beam and other radiation techniques have not been considered here because these types of charge storage devices do not appear practical for memory applications. At the present state of the art the charge storage MISFET's can be categorized as: MNOS, MAOS and FAMOS.<sup>7)</sup> There are also several different types of devices reported for each of these three categories. All of the nine different device types, except FAMOS- $p^+n-n^+p$ ,<sup>9)</sup> have either been made or tested to prove their useful, non-volatile memory function.

#### Acknowledgement

This study was partially supported by U.S. Air Force, Avionics Laboratory, Dayton, Ohio. The author wishes to express his appreciation to Dr. L. Codes for his thin film measurement on some of the samples and the AMDF Staff of the Electronics Laboratory of

the General Electric Company for their assistance in making the devices.

#### References

- 1) D. Frohman-Bentchkowsky and M. Lenzlinger: J. appl. Phys. **40** (1969) 1307; Proc. IEEE **58** (1970) 1207.
- 2) E. C. Ross and J. T. Wallmark: RCA Rev. (1969) 366; J. T. Wallmark and J. H. Scott: RCA Rev. (1969) 335.
- 3) K. I. Lundstrom and C. M. Svensson: IEEE Trans. ED-19 (1972) 826.
- 4) M. H. White and J. R. Cricchi: IEEE Trans. ED-19 (1972) 1280.
- 5) F. A. Sewell, Jr., H. A. Rlwegener and E. T. Lewis: Appl. Phys. Letters **14** (1969) 45; F. A. Sewell, Jr., R. Lodi and H. A. R. Wegener: Tech. Report AFAL-TR-71-170, July (1971).
- 6) H. G. Dill and T. N. Toombs: Solid-State Electronics **12** (1969) 981.
- 7) D. Frohman-Bentchkowsky: ISSCC Digest (1971) 80; App. Phys. Letters **18** (1971) 332.
- 8) M. Lenzlinger and E. H. Snow: J. appl Phys. **40** (1969) 278.
- 9) Y. Tarui, Y. Hayshi and K. Nagai: ISSCC Digest (1972) 52.
- 10) S. M. Sze: J. appl. Phys. **38** (1967) 2951.
- 11) J. Frankel: Soviet Phys. Tech. Phys. (USSR) **5** (1938) 685.
- 12) N. F. Mott and W. B. Twobe: Advances in Phys. **10** (1961) 108.
- 13) R. C. Archer: J. Opt. Soc. Amer. **52** (1962) 920.
- 14) B. Schwartz and H. Robbins: J. Electrochem. Soc. **108** (1961) 365.
- 15) R. E. Oakley and G. A. Godber: Thin Solid Film **9** (1972) 287.
- 16) E. H. Nicollion, A. Gottzberger and C. N. Berglund: Appl. Phys. Letters **15** (1969) 174.
- 17) R. H. Good, Jr. and E. W. Muller: *Handbuch der Physik* (Springer, Berlin, 1956) Vol. 21, p. 176.
- 18) M. J. Kim: Solid-State Electronics **12** (1969) 557.
- 19) E. C. Ross, M. T. Duffy and A. M. Goodman: Appl. Phys. Letters **11** (1969) 408.
- 20) S. Nakanuma, T. Tsujide, R. Igarashi, K. Onoda, T. Wada and M. N. Nakagiri: ISSCC Digest Feb. (1970) 68.
- 21) S. Sato, T. Yamaguchi and T. Aoki: ISSCC Digest Feb. (1972) 188.
- 22) H. G. Dill and T. N. Toombs: Solid-State Electronics **12** (1969) 981.

# 位相固定 Loop를 사용한 安定 微波 發振器

## (Microwave Oscillator Stabilized by Phase-locked Loop)

羅 正 雄\* · 金 鍾 鍊\*\*

(Ra, Jung Woong and Kim, Johng Ryun)

### 要 約

位相固定 loop (PLL)를 사용하여 安定化시킨 微波 發振器를 開發하였다. 國內製作이라는 觀點에서 特殊 機杼 加工을 한 特殊資材 cavity를 사용한 周波數 安定化보다 PLL方法을 채택하였다. 入力 周波數가 다른 두 信號의 位相을 直接 比較할 수 있는 位相檢波器로서 sampler와 低周波 filter를 사용할 수 있음을 보였으며, 이 目的에 맞는 약 4 GHz帶까지 sample 할수 있는 sampler를 開發하였다. 2.16 GHz帶에서 出力이 120mW 以上인 微波發振器를 VCO로 사용하고, 110MHz帶에서 發振하는 水晶片 發振器를 基準發振器로서 사용한 PLL system으로 약  $10^{-6}$  程度의 周波數 安定度를 얻을 수 있었다. 이 發振器 system의 capturing range는 search oscillator를 사용함으로써 lock-in-range인 10MHz帶를 얻을 수 있었다.

### Abstract

A microwave oscillator stabilized by a phase-locked loop (PLL) is developed. The PLL system is chosen compared with the cavity stabilized oscillator in view of the domestic manufacturing, because special machining and materials are needed for the latter. A sampler with a low pass filter is shown to be used as a phase detector in the PLL, and the sampler capable of sampling up to 4GHz is developed for this use. Frequency stability of about  $10^{-6}$  is obtained from the developed microwave oscillator, operating at 2.16 GHz with more than 120 milliwatts output power, whereby a crystal oscillator operating at about 110MHz is used as a reference source in the PLL. The capturing range of this oscillator is extended up to its lock-in-range of about 10MHz by employing a search oscillator in the system.

### 1. 序 論

最近 半導體材料 技術의 發達로 壽命이 길고, 出力이 높은 마이크로波 transistor 및 diode가 비교적 싸 값으로 求할 수 있어 종래의 klystron을 代置시키고 있다. 通信에 사용되는 마이크로波 發振器는 높은周波數 安定度를 要하며, 이러한 周波數 安定度를 얻는데 몇가지 方法이 사용되고 있다. 즉 外部溫度變化의 영향을 받지 않는 (invar) cavity를 사용하는 方法, 自動 周波數 固定回路(AFC)를 사용하는 方法, 位相固定回路(phase locking)를 사용하는 方法, injection locking을 사용하는 方法등이 있다.

Phase locked loop(PLL)을 이용한 回路는 1930年代 Radar의 同期器, 通信回路 및 計器回路등으로 사용

되기 시작하였다. 電子的 方法으로 周波數 制御가 가능한 이 方法은 현재 약 30MHz帶까지 monolithic 集積回路의 商品으로 시장에서 求할 수 있는 단계에 이르렀다<sup>1)</sup>. 마이크로波 周波數를 30MHz以下로 變換하여 上記 PLL回路를 이용한 마이크로波 發振器를 구성할 수도 있으나, 여기서는 周波數變換을 必要로 하지 않는 PLL을 선택하였다.

PLL의 구성요소인 位相檢波器로서 sampling 位相檢波器를 사용하면, 직접 마이크로波 信號와 基準信號(reference signal)의 位相을 周波數 變換回路없이 비교할 수 있다. dc에서부터 20GHz까지 사용할 수 있는 sampling回路가 마이크로波 計測器를 爲하여 開發 사용되고 있다<sup>2)</sup>. 이 sampling 回路는 廣帶域 harmonic mixer로서의 역할도 可能하며 reference信號를 마이크로波 周波帶로 遞倍해주는 回路로 사용할 수 있다.

이 方法으로 國內에서 Hybrid 集積回路를 사용하여 X-band까지 성공시키고 있다<sup>3)</sup>.

\* 正會員, 韓國 科學院 (KAIS)

正會員, 韓國 科學技術 研究所 (KIST)

接受日字: 1975年 3月 27日



PLL회로가 定常狀態로서 locking되어 있는 周波數 帶域(locking range)  $\Delta\omega_L$ 은 全 loop의 dc利得과 같 으며 locking이 벗어난 狀態에서 locking이 일어날수 있는 周波數帶域(capturing range)  $\Delta\omega_c$ 는  $\Delta\omega_L$ 에 比 例하나,  $\Delta\omega_c < \Delta\omega_L$ 이다.

國內 마이크로波 通信用 局部發振器로서 周波數 安定度가  $10^{-6}$ 以上이 되는 마이크로波 發振器의 開發을 爲하여, 앞서 말한 PLL회로및 基準發振器로서 crystal 發振器를 利用한 發振器를 system 開發이라는 立場에서 생각해 보고자 한다.

Invar나 ceramic cavity는 材料구입문제및 加工문제에서 國內製作의 난점이 있으며 injection locking은 基準發振器의 出力問題및 injection 信號와 locking된 出力信號의 分離回路의 必要性등으로 國內製作에는 PLL方法이 容易하다고 結論지었다. 特히 PLL회로에는 周波數逡倍器및 位相檢波器 대신 sampling 位相檢波器를 使用하여 回路를 간단하게 하였고, 機械的 또는 電氣的인 外部衝擊에 의하여 locking이 벗어났을 때 自動적으로 capturing이 일어날수 있으며 capturing range가 locking range와 거의 같아지도록 search oscillator를 使用하였다. Search oscillator란 일종의 三角波 發振回路로서 이 電壓이 電壓制御 마이크로波 發振器 cavity內的 varactor에 加해져 마이크로波 發振周波數를 週期的으로 增減하도록 連結되어 있다. 이 方法으로 2GHz帶에서 出力 100mW以上인 transistor를 使用한 電壓制御發振器(VCO)를 製作하고 PLL회로를 構成하여 locking range가 약 10MHz, 周波數 安定度가 常溫에서  $10^{-6}$ 정도인 마이크로波 發振器를 製作하였다. 國內 마이크로波 通信에 直接 使用하기 爲하여 周波數逡倍器도 製作하였으나, 微波 VCO및 周波數逡倍器는 다른 機會로 미루고, 여기서는 2GHz帶의 位相固定 마이크로波 發振器 system에 對해서만 考察 하려 한다.

## 2. Sampled 位相檢波器를 사용한 位相固定 loop

位相固定 loop(PLL)은 일종의 周波數 饋還回路로서 그림 1에 보인 바와같이 位相檢波器, 低周波 여과기,

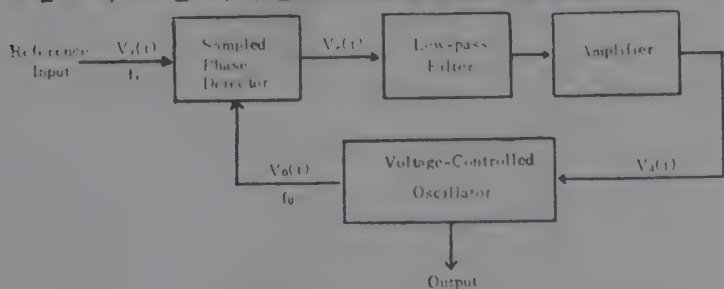


그림 1. Phase-locked loop와 block diagram  
Fig. 1. Phase-locked loop block diagram

誤差信號 增幅器및 饋還回路의 電壓制御 發振器(VCO)로서 構成된다. PLL을 非線型 시스템으로 취급한 數學的인 解析은 문헌 “1”을 참조하도록하고 여기서는 PLL의 基本動作原理만을 생각해 보겠다.

基準入力信號가 없을 때 誤差電壓인  $V_d$ 는 零이 되고, VCO는 自由發振 周波數  $f_0$ 로 發振한다. 基準入力이 加해지면 sampled 位相檢波器에서 入力信號와 VCO 出力信號의 位相差에 比例하는 電壓  $V_d$ 를 發生시키고  $V_d$ 의 低周波 成分만이 여과기를 거쳐 增幅된 후 VCO에 加해진다. VCO에 加해지는  $V_d$ 는 VCO의 發振周波數를 變化시켜  $f_0$ 와 基準周波數  $f_r$ 의 差異를 減少시키도록 되어있다(sampled 位相檢波器를 使用하면  $f_r$  대신  $nf_r$ 이 된다. 여기서  $n$ 은 正의 整數임).  $f_r$ 가  $f_0$ 에 充分히 近接되면 PLL의 特性에 의하여 VCO의 周波數가 基準周波數와 同一하게 되며 locking이 일어난다. Locking이 되면  $V_d$ 는 dc電壓이 되어 VCO의 發振周波數를  $f_r$ 이 되도록 移動시키며,  $V_d$  및  $V_a$ 는 일정한 位相差만 갖게 된다.

locking되지 않은 狀態로부터 locking이 된 狀態로 變化되는 過度現狀을 capturing이라하며 그 解析은 一般的으로 대단히 複雜하다. 여기서는 sampler를 位相檢波器로 使用할 때의 PLL에 對해서 간단히 생각해 보겠다.

Sampler의 動作原理”을 그림 2 및 3에서 볼수 있다. 周波數가 낮은 基準信號로부터 sampling gate를 얻어 VCO의 마이크로波信號를 sample하도록 되어있다. 이 경우 sample된 出力(그림 3)은 Fourier級數로 展開될 수 있다. VCO의 周波數를  $f_0$ , sampling gate周波數(基準周波數)를  $f_r$ , VCO信號  $V_0$ 와 基準信號  $V_r$ 의 時間軸 位相差를  $t_d$ , Sampling gate pulse폭을  $t_p$ 라 하면, sampled 位相檢波器出力  $V_s(t)$ 는

$$V_s(t) = V_0(t) \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta_n(t_p; t), \quad (1a)$$

$$\delta_n(t_p; t) = \begin{cases} 1, & nT_r + t_d \leq t \leq nT_r + t_d + t_p \\ 0, & \text{그외 부분} \end{cases} \quad (1b)$$

여기서  $T_r$ 는 基準信號의 週期이다.

$V_0(t)$ 를 週期函數라 假定하면  $V_s(t)$ 도 週期函數이

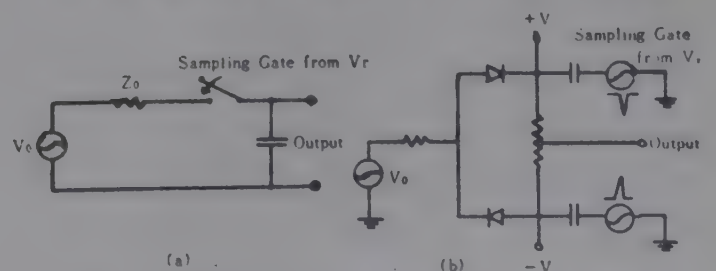


그림 2. Sampler (a) 原理圖, (b) 實際回路圖  
Fig. 2. Sampler circuits a) Simplified circuit, b) Used circuit

므로

$$V_e(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n e^{+jn\omega_r t} \quad (2a)$$

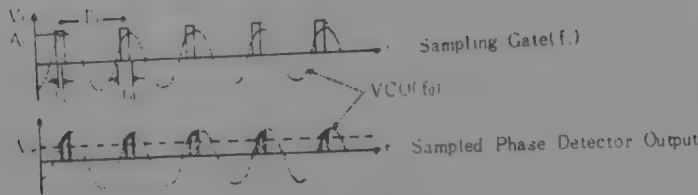


그림 3. Sampler의 出力波型;  $V_e$ 는 식 (2)와 같이 展開된다.

Fig. 3. Sampler output waveform

로 表示할 수 있으며  $C_n$ 은 Fourier逆變換에 의해 다음과 같이 求할 수 있다.

$$C_n = \frac{1}{T_r} \left\{ \frac{\sin \left\{ \omega_o \frac{t_p}{2} \left( 1 + n \frac{\omega_r}{\omega_o} \right) \right\}}{\omega_o \left( 1 + n \frac{\omega_r}{\omega_o} \right)} \right\} \left\{ \sin \left\{ \omega_o t_d \left( 1 + n \frac{\omega_r}{\omega_o} \right) \right\} + \cos \left\{ \omega_o t_d \left( 1 + n \frac{\omega_r}{\omega_o} \right) \right\} \right\} \\ + \frac{1}{T_r} \left\{ \frac{\sin \left\{ \omega_o \frac{t_p}{2} \left( 1 - n \frac{\omega_r}{\omega_o} \right) \right\}}{\omega_o \left( 1 - n \frac{\omega_r}{\omega_o} \right)} \right\} \left\{ \sin \left\{ \omega_o t_d \left( 1 - n \frac{\omega_r}{\omega_o} \right) \right\} - \cos \left\{ \omega_o t_d \left( 1 - n \frac{\omega_r}{\omega_o} \right) \right\} \right\} \quad (2b)$$

$$\text{여기서 } V_o(t) = \sin \omega_o t \quad (3)$$

이며 sampling gate의 振幅은 1로 假定하였다.

PLL의 低周波 여파기의 通過帶域을 數 KHZ 以下로 設計해주면 100MHz帶인 基準信號의 高調波成分은 크게 減衰되고 sampler의 出力은 dc成分만으로 構成된다. 식 (2b)으로부터  $C_0$ 를 求하여 식 (2a)에 代入하면

$$V_e(t) = \left( \frac{t_p}{T_r} \right) \frac{\sin \left( \omega_o \frac{t_p}{2} \right)}{\omega_o \frac{t_p}{2}} \sin(\phi) \quad (4)$$

를 얻을 수 있다. 여기서  $\phi = \omega_o t_d$ 는 VCO 出力信號와 reference信號의 位相差로서 sampler의 出力이  $\sin(\phi)$ 에 比例함을 보인다. 만일 VCO의 周波數 安定도가 基準信號에 비하여 훨씬 떨어지면 VCO의 出力이 正弦波라 해도  $\phi$ 는 時間에 對해 천천히 變하게 되며,  $V_e$ 는 역시 時間에 따라 變한다. Sampler의 出力電壓  $V_e$ 와 入力電壓의 比를 sampler效率  $\eta$ 라 하며 sampler의 帶域幅은 dc 혹은 低周波에서의 값  $\eta_{dc}$ 에서  $\eta$ 가  $\frac{1}{\sqrt{2}} \eta_{dc}$ 로 떨어지는 周波數로 定義할 수 있다<sup>2)</sup>. 즉 식 (4)에서

$$\eta_{dc} = \left( \frac{t_p}{T_r} \right) \sin(\phi)$$

이므로 帶域幅  $B_s$ 는

$$\frac{\sin(\pi B_s t_p)}{(\pi B_s t_p)} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

또는

$$B_s = 1.392 \left( \frac{1}{\pi t_p} \right) = 0.443 \left( \frac{1}{t_p} \right) \quad (5)$$

로 求할 수 있다. 이는 sampler回路의 overshoot가 零이 되며 通過帶域에서 線形位相 特性을 가지고, sampling gate pulse가 完全 矩形波라는 假定下에서 얻은 結果이다. Sampler의 帶域幅은 pulse 폭  $t_p$ 에 反比例함을 볼 수 있다.

Sampler를 位相檢波器로 使用한 PLL은 그림 4와 같은 負饋還 시스템으로 생각할 수 있다. Loop의 位相誤差  $\phi = \theta_r - \theta_o$ 를 시스템 變數로 한 식은 Laplace變換을 利用하여 세워보면<sup>4)</sup>

$$s\phi = n\omega_r - \omega_o - KF(s)\sin\phi \quad (6)$$

를 얻는다. 여기서  $n$ 은  $\omega/\omega_r$ 에 가장 가까운 整數이며 Viterbi의  $\omega_r$  대신  $n\omega_r$ 이 됨은 sampler의 特性때문이다

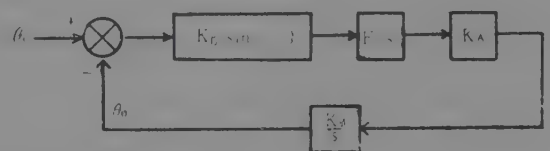


그림 4. PLL model

Fig. 4. PLL model

다. 또한  $K = K_D K_A K_0$ 로서  $K_D$ 는 phase detector의 變換利得(V/rad),  $K_A$ 는 增幅器 電壓利得,  $K_0$ 는 VCO의 變換利得(rad/V-sec),  $s$ 는  $\frac{d}{dt}$ 를 意味하며,  $F(s)$ 는 低周波 여파기의 轉換函數이다. VCO는 入力電壓에 比例하는 周波數로 發振하며 出力位相은 周波數의 積分이 되므로 轉換函數는  $\frac{K_0}{s}$ 가 된다.

$F(s)=1$ 인 1次 loop의 경우 식 (6)으로부터 pull-in 過程을 간단히 볼 수 있다. 定常狀態는  $\frac{d\phi}{dt}=0$ 인 경우로서 이때  $\phi=\phi_0$ 는 식 (6)으로부터

$$\sin\phi_0 = \frac{n\omega_r - \omega_o}{K}$$

로서

$$K \geq |n\omega_r - \omega_o|$$

매단 定常解가 存在한다. 주어진  $n\omega_r - \omega_o$ 에 對해  $\frac{d\phi}{dt}$ 와  $\phi$ 의 關係曲線은 sine函數로 變하며, 이 曲線의 기울기  $\frac{d}{d\phi} \left( \frac{d\phi}{dt} \right)$ 가  $\phi=\phi_0$ 에서 負가 되는  $\phi_0$ 만이 安定한 解이다.  $\phi$ 가 安定解인  $\phi_0$ 值 부근에서 VCO에 印加되는 電壓  $V_e = K_D K_A \sin\phi$ 는  $|\phi - \phi_0|$ 를 減少시키는 方向으로 作用되며  $\phi=\phi_0$ 때 VCO의 發振周波數  $\omega_r$ 는 基準信號周波數  $\omega_r$ 의 整數倍가 되며 locking이 된다.



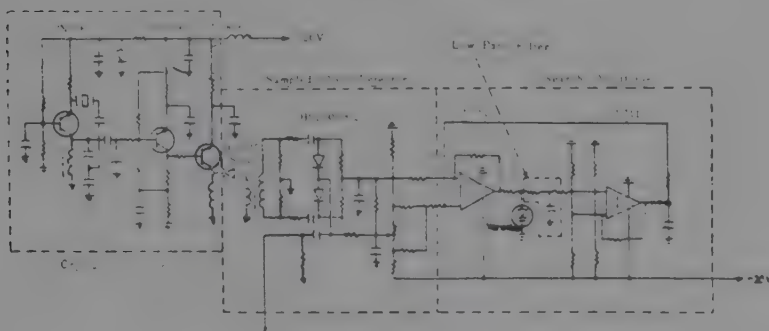
PLL의 安定度를 좋게하기 爲하여 2次 loop<sup>1)</sup>를 사용한 低周波 여파기를 생각할 수 있다. 이때의 locking은 1次 loop와 마찬가지로  $\frac{d\phi}{dt}=0$ 일 때 일어나며 安定解는  $\frac{d\phi}{dt}$ 와  $\phi$ 의 關係曲線의 기울기가 負가되는 點이다. 定常狀態에서 Laplace 變換變數  $s=\frac{d}{dt}=0$ 를 식 (6)에 代入하면  $F(s)_{s=0}=1$ 이 되어  $\phi_c$ 는 1次 loop 때의 값과 같다. 그러나 pull-in 過程은 數學적으로 대단히 複雜하며<sup>4-6)</sup>, 여기서는 몇가지 重要한 物理量에 對한 結果만 提示하고자 한다. Locking이 된 狀態에서  $n\omega_r$ 와  $\omega_c$ 의 差를 增加시키면 locking을 벗어나게 되는데, 주어진 基準 信號周波數에 locking될 수 있는 周波數 범위를 lock-in-range라 한다. 定常狀態에서 2次 loop는 1次 loop와 같은 結果이므로 (6)식으로부터 lock-in-range

$$2\Delta\omega_L=2(n\omega_r-\omega_c)=2K \quad (7)$$

를 얻을 수 있다. Locking이 벗어난 狀態에서 locking이 되는 capturing frequency range  $\Delta\omega_c$ 는 近似值<sup>7)</sup>로써 求할 수 있으며 이는 항상 lock-in-range  $\Delta\omega_L$ 보다 작다.

### 3. 各 部分 開發

PLL을 構成하는 部分의 開發內容을 製作후 얻은 特性을 中心으로 생각해 보려한다. 基準信號 發振器또는 crystal 發振器를 110MHz帶에서 發振하도록하여 使用



(a) 回路圖



(b) 實物 寫眞

그림 5. PLL 回路圖 및 實物圖 a) 回路圖, b) 實物寫眞  
Fig. 5. PLL a) circuit diagram, b) its photograph

하였다. 電壓制御 마이크로波 發振器는 transistor 및 同軸 cavity를 사용한 發振器로서 cavity內에 varactor를 부착시켜, varactor의 dc bias 電壓變化로 發振周波數가 變化될 수 있도록 設計되었다. 位相 檢波器로는 hot carrier diode를 사용한 sampler回路를 使用하였다. dc 增幅器, 低周波 여파기 및 search oscillator는 operational amplifier를 利用한 回路로서 構成하였다. VCO의 varactor를 포함한 crystal 發振器, sampler, dc 增幅器, 低周波 filter 및 search oscillator의 回路圖 및 實物圖를 그림 5에 보인다.

#### 가. Crystal 發振器

入力水準이 1~2mW程度인 overtone crystal 發振器는 113.331MHz에서 發振하며, sampler를 動作시킬 수 있는 出力을 얻기 爲하여 buffer 및 C級 增幅端을 連結하여 約 20mW의 出力을 얻었다. 우리 目的에 맞는 10°程度의 周波數 安定度는 常溫에서 쉽게 얻을 수 있었으며, 製作된 發振器의 溫度變化, 供給電源電壓의 變動에 따른 周波數 變換은 그림 6과 같다. 外部溫度가 25°C에서 60°C로 變할 때 周波數變化는 約 400Hz로서 이 범위에서 周波數 安定度는  $4 \times 10^{-6}$ 程度이며, 電源電壓變動에 對한 安定度는 約  $2 \times 10^{-7}$ /volt이다. 室溫(25°±5°C)에서의 周波數 安定度는  $4 \times 10^{-7}$ 程度임을 測定할 수 있었다.

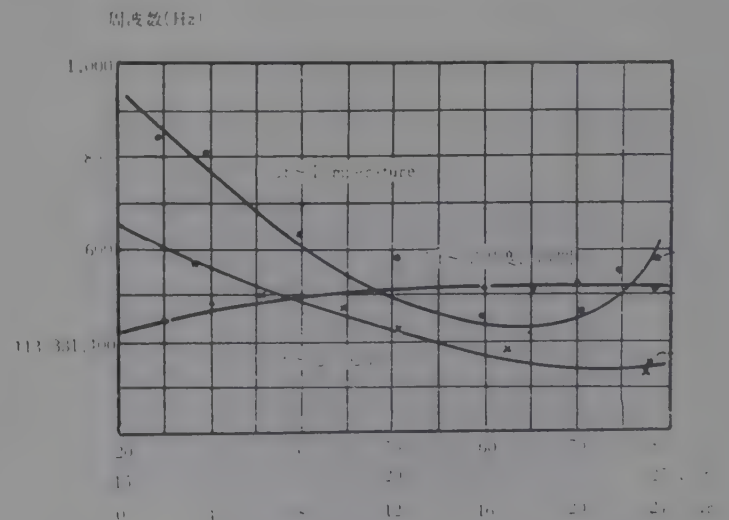


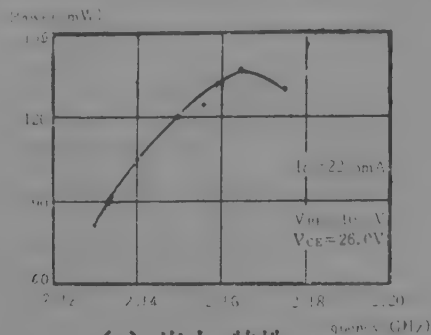
그림 6. 測定된 水晶發振器의 周波數 安定度

Fig. 6. Measured frequency stability of the crystal oscillator

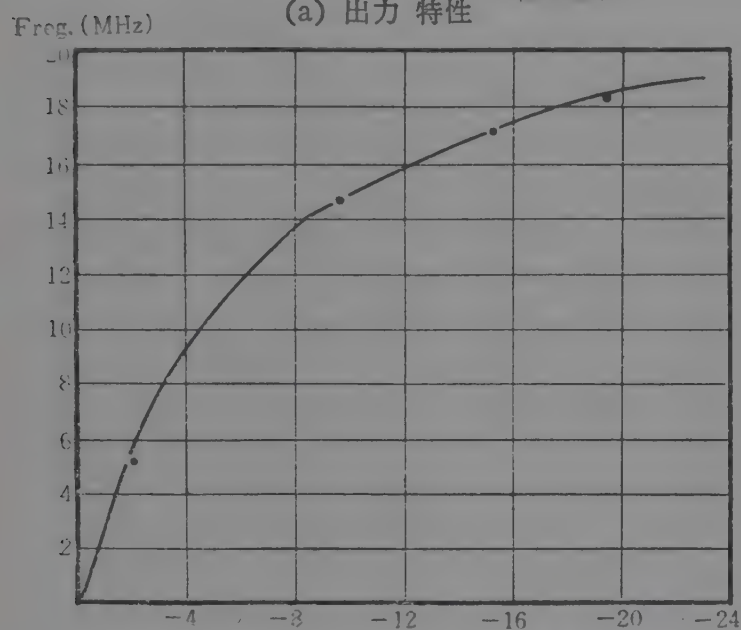
#### 나. 電壓制御 마이크로波 發振器(VCO)

마이크로波 transistor 및 同軸共振 cavity를 사용한 發振器의 cavity內에 varactor diode를 裝置하여 發振周波數를 varactor bias 電壓에 따라 變化하도록 設計하였다(사진—그림 7). 마이크로波 發振器의 設計에 對해서는 따로 發表할 것이며<sup>8)</sup>, 여기서는 製作된 發振器의 主要特性만 記述한다. 出力은 發振周波數 2.16 G

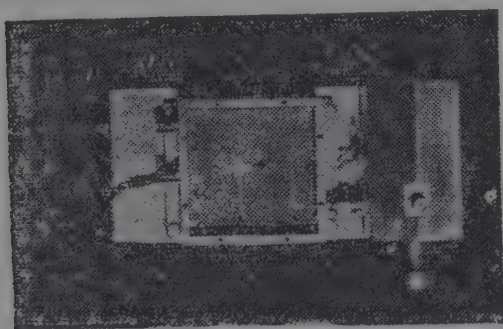
H에서 約 130mW였으며 測定된 周波數 安定度  $\approx 1 \times 10^{-6}$  정도였었다. Varactor에 加한 bias電壓을 零에서 -20volts까지 變化시킬 때 發振周波數는 中心周波數에서 約 20MHz程度 變化함을 測定할 수 있었다. 使用된 發振器의 出力特性 및 VCO特性은 그림 7 (a) 및 (b)에 圖示했다. PLL의 lock-in-range는 VCO의 變換



(a) 出力 特性



(b) 發振周波數와 varactor bias電壓의 關係



(c) 實物 寫眞

그림 7. VCO의 特性 및 實物寫眞 a) 出力特性.  
b) 發振周波數와 varactor bias 電壓의 關係, (c) 實物寫眞  
Fig. 7. Voltage controlled oscillator a) Power output, b) oscillating frequency as a function of the varactor bias voltage c) its photograph

利得  $K_o$ 에 比例하며(식 7), 넓은 lock-in-range를 얻기 爲해서는 높은  $K_o$ 가 要求된다. 그림 7에서 線形特性범위를 -6volts까지로 보면  $K_o = (2\pi \times 12 \times 10^6 / 6) = 4\pi \times 10^6$  (rad/volts)을 얻을 수 있다. 그림 5에는 VCO

에 使用된 varactor만이 回路圖에 들어가 있다.

#### 다. Sampler

그림 5의 sampler 回路圖는 그림 2(b)와 같다. Cf-crystal 發振器 出力을 step recovery diode를 通過시켜 impulse를 發生시키고, 이 impulse(gate 信號)의 해 hot carrier diode를 動作시켜 sampling하도록 되어 있다. 이 回路의 等價回路 解析에 의하면 sampler의 cut-off 周波數는 使用한 diode 및 이를 連結하는 部分의 電線 인덕탄스 및 diode 接合容量의 곱의 自乘根에 反比例한다. 約 4GHz程度 周波數帶까지는 포장된 diode 및 lumped 回路素子를 使用하여 要求되는 sampler를 얻을 수 있었다. 그 以上の 周波數帶에서는 strip 傳送線 및 chip diode 등을 使用하여 電線인덕탄스 및 接合容量을 줄이고, sampling에 使用되는 impulse 폭도 작은 값을 가지도록 設計되어야 할 것이다.

#### 라. Loop 增幅器 및 Search 發振器

VCO의 出力信號와 基準信號의 位相差에 比例하는 dc 出力을 增幅시켜주는 loop 增幅器는 演算增幅器로서 構成하였다. 瞬間적으로 電源이 斷續되다가, 外部의 機械的 衝動으로 인하여 locking이 벗어나면 sampler의 出力은 變動되며 varactor에는 零에 가까운 電壓이 걸린다. 이때 두번째의 演算 增幅器는 Schmitt trigger 回路를 構成하여 三角波信號 發振回路로 動作하게 된다. 그림 5의 回路로서 locking이 벗어난 경우 varactor 兩端에 걸리는 탐색 發振器 出力波形은 約 400Hz의 그림 8과 같은 三角波였다. 이 三角波에 의해 VCO의 發振周波數가 掃引하게 되고, 基準周波數에 充分히 가까워지면 locking이 된다. Locking이 되면 varactor 兩端에 걸리는 dc 電壓에 의하여 두번째 演算 增幅器에

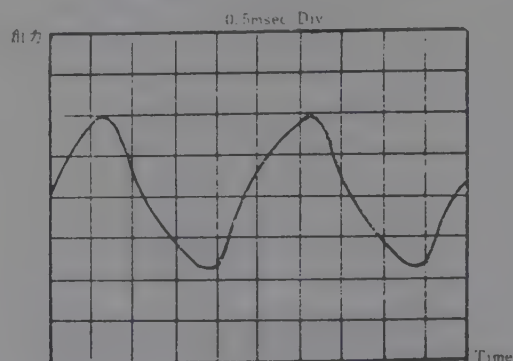


그림 8. Search oscillator의 出力波形

Fig. 8. Output waveform of search oscillator  
負 bias電壓이 걸리므로 發振을 멈추게 된다. Varactor에 걸리는 dc 電壓이 零에 가까울 때, 이 演算 增幅器에는 正饋還이 걸리게 되어 發振이 始作되도록 設計되어 있다. dc 增幅器의 利得은 lock-in-range에 適宜 比例하므로 높은 것이 바람직하며 본 시스템에서는 約 50 dB程度를 얻도록 設計되어 있다.

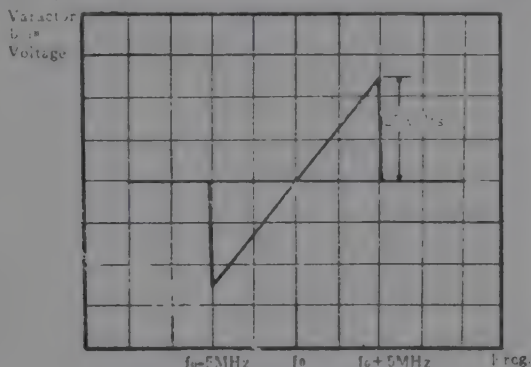


#### 4. 結論 및 問題點

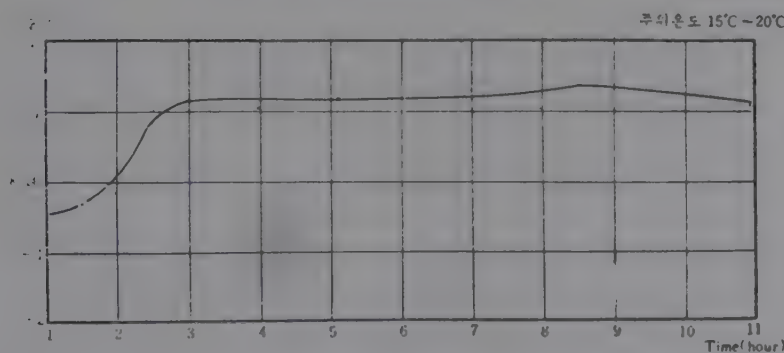
周波數 安定度가 좋고 lock-in-range가 充分히 넓은 마이크로波 發振器를 PLL回路로서 構成해 보았다.

$10^{-6}$ 程度의 周波數 安定度는 100MHz帶의 水晶片 發振器를 基準發振器로 使用하고, sampler를 位相檢波器로 使用함으로써 周波數 遞倍器나 mixer를 使用치 않고 쉽게 實現시킬 수 있었다. 常溫에서 이 發振器의 周波數 安定度 實驗結果를 그림 9(a)에 보인다. 이론적으로 PLL發振器의 周波數 安定度는 locking時 基準信號 發振器의 그것과 같을 것이다. 그림 9(a)의 測定된 결과에서 볼 수 있듯 PLL 發振器 周波數 安定度는 定常狀態에서  $10^{-6}$ 程度을 알 수 있으며, 이는 crystal 發振器의 周波數 安定도와 같은 水準의 結果인 것이다.

넓은 lock-in-range는 식 (7)에서 볼 수 있듯이 loop 利得을 높여 얻을 수 있다. 그 중에서도 VCO의 變換利得  $K_o$ 가 lock-in-range를 決定짓는데 가장 큰 要因이 된다. Sampler를 位相檢波器로 使用할 때의 利得  $K_o$ 는 식 (4)에서 간단히 計算할 수 있다.  $K_o$ 는 VCO의 出力振幅, 基準 impulse의 振幅, 그리고 gate impulse를  $t_p$ 와 基準 信號週期  $T_p$ 의 比( $\frac{t_p}{T_p}$ )의 곱에 의해 決定된다. 여기서  $t_p$ 는 測定된 sampler의 周波數帶域으로부터 식 (5)를 利用하여 間接적으로 計算할 수 있



(a) 測定된 周波數 安定度



(b) 測定된 Lock-in-range

그림 9. PLL Microwave oscillator特性 a) 測定된 周波數 安定度, b) 測定된 lock-in-range

Fig. 9. PLL Microwave oscillator a) measured frequency stability, b) measured lock-in-range

다. 이 시스템의 lock-in-range를 Hewlett-Packard회사의 microwave VCO를 使用하여 測定하였으며 그 結果를 그림 9(b)에 보인다.

이 시스템을 마이크로波 通信用 局部 發振器로 使用할 수 있도록 約 3倍로 周波數를 遞倍하는 周波數 遞倍器 및 帶域 여파기도 設計 製作되었으나 이들의 소개는 다음 機會로 미룬다.

PLL 시스템을 利用한 마이크로波 發振器는 水晶發振周波數의 整數倍 周波數로만 locking되므로 出力周波數를 變化시킬 수 없다는 不便이 있다. Sampler의 impulse를 測定, 變換利得의 測定능 內容中 未備한 點이 있으나, 實際로 使用할 수 있는 微波 安定 發振器 開發이라는 點에서 본 內容을 소개했다. 이 시스템 開發 및 製作에 努力해준 이 영규, 이 상욱, 오 수영 諸氏에게 이 자리를 빌어 謝意를 표한다. 또한 이 project를 經濟적으로 後援해 준 韓國科學院 및 韓國科學技術研究所에 感謝를 드린다.

#### 參 考 文 獻

1. A.B. Grebene; The Monolithic phase-locked loop-a versatile building block., IEEE spectrum, March 1971, 38-49.
2. J. Merkelo; A dc-to-20GHz, Thin-Film Signal Sampler for Microwave Instrumentation, Hewlett Packard Journal, April 1973, 10-13
3. 金 鍾 鍊, Phase-locked Gunn VCO, 74年度電子學術 및 技術세미나 論文集, 大韓電子工學會, 155-162.
4. A. J. Viterbi; Principles of Coherent Communication, McGraw-Hill, New York, 1966, Chapter 3
5. M. Mancianti, F. Russo, and L. Verranzani; An Extension of Richman Analysis to the 2nd order SCS, IEEE Proc., March 1974, 414-415
6. G. S. Moschytz; Miniaturized R.C. filters using phase-locked loop, B.S.T.J. vol. 44, May 1965, 823-870
7. W.M. Grove, Sampling for Oscilloscope and Other R.F. system: DC through X-band, IEEE Trans. MTT-14, No. 12, Dec. 1966, 629-635
8. 羅 正 雄, 反射波型 增幅器를 使用한 microwave 發振器, 74年度 電子學術 및 技術세미나 論文集, 大韓電子工學會 163-168

## 低에너지飼料가 産卵能力에 미치는 影響

金 春 洙

韓國科學技術研究所

### Studies on the Effects of Dietary Low Energy Levels on Laying Performance

C. S. Kim

Korea Institute of Science and Technology

#### Summary

The objectives of this experiment were to observe the effects of different dietary energy levels (2169 to 2810 kcal/kg) on egg production, feed efficiency, economic return for the layer. There were employed 500 birds of 20 weeks old Shaver Starcross 288 strain for a period of 20 weeks.

The results obtained are summarized as follows:

1. For the egg production, egg weight and feed efficiency, control group was superior to any of the experimental groups but was not significantly different.
2. As for the energy availability for egg production, experimental groups were better efficient than the control group of 6,575 kcal per 1kg egg production.
3. The best economic return was attained for the group (ME2397 kcal/kg, Protein 15.1%) with 87.37 won per 1kg egg production for the feed cost.

#### I. 緒 論

우리나라의 양계업은 비약적인 성장을 기록하고는 있으나 그 사료의 자급도는 20% 미만이며 옥수수, 어분, 대두박 등 주사료원도 1972년도의 세계적인 생산량의 절감으로 그 가격이 배 이상이나 증가해 결국 국내 배합사료가격의 27%가 인상된 결과를 가져왔다. 문제는 국내사료 자급도를 높이는 일이라 하겠으나 용이한 일은 아니므로 우리 실정에 맞는 사료를 배합하는 것이 바람직하다고 본다. 따라서 본 연구는 산란계에서의 저에너지 사료가 산란율, 사료효율 등에 미치는 영향을 조사하는데 그 의의가 있다.

가금에 있어서 에너지 학설은 1950년대 Fraps, Combs, Hill 등에 의해 주창되었으며 Singesen(1952)

은 표준사료에서 보다 고에너지 사료하에서 더 높은 산란율을 보고한 바 있으나 Bearnse 등(1950)은 고에너지 사료가 산란율에는 큰 효과가 없으나 사료효율 개선에는 좋았으며 MacIntyre(1957) 등의 연구 결과도 이를 지지하고 있다. 그러나 이상적인 환경조건하에서는 에너지의 증가가 산란율, 사료효율, 난중 등의 효과를 높인다는 학설이 있는 반면 산란에 대한 에너지 증가 무효론도 대두되는 데 에너지를 증가하여도 사료값의 앙등으로 실효가 없고, 체중 증가에는 유효하나 산란에는 효과가 적으며, 또 어느 일정 한도까지는 유효하다는 설, 지방체를 증가시킨다는 등의 보고도 있으나 산란현상이라는 것이 간단하지 않고 영양적, 생리적, 유전적인 지배외에도 한서의 차이, 식욕, 품종, 계통, 케이지 및 평사 등 사양양식, 사료의 제한



및 무제한 급여, 첨가제 등 환경의 영양지배로도 산란 현상이 다르므로 고에너지, 중에너지, 저에너지 중에서 어느 수준이 우리 실정에 합리적인지 더욱 연구가 필요시되며 그리고 단백질 수준과의 관계에 대한 연구도 사료협회(1972)에서 조사된 바 있는데 에너지 수준 (ME 2420kcal, 2640kcal, 2860kcal/kg)이나 단백질 수준(15%, 17%)이 산란율에는 영향이 없었으나 에너지 이용율은 저에너지구가 양호했다고 보고된 바 있다.

## II. 시험재료 및 방법

### 1. 공시동물

산란계 Shaver starcross 288를 500수 공시함.

### 2. 시험기간

1972년 8월 13일부터 1973년 1월 6일까지 20주간 사양시험을 실시했다.

### 3. 시험장소

경기도 소사읍 소신중계원에서 사양함.

### 4. 시험설계 및 시험사료

시험처리구는 고에너지, 중에너지, 저에너지구 등 5 처리로 각구 20수씩 5반복으로 완전임의 배치를 하였다. 시험사료의 배합에는 다음표 1과 같으며 아미노산, 비타민, 무기물의 요구량은 NRC 사양표준에 준했다.

### 5. 사양관리

정규 Cage에 2수씩 수용해 사양했고 사료와 물은

Table. 1 Formula of experimental diets

Ingredients	Control	Experimental groups			
		1	2	3	4
Yellow corn	60.47	47.8	47.8	40.8	37.8
Wheat screening	5.83	7.0	7.0	7.0	7.0
Wheat bran	4.50	20.0	20.0	27.0	30.0
Soybean oil meal	7.00	9.0	6.0	7.0	5.0
Perilla oil meal	4.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Rapeseed oil meal	1.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Sesame oil meal	2.0	3.0	4.0	3.0	3.0
Fish meal	6.0	—	2.0	2.0	4.0
Nacl	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
TCP	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
Oyster shell meal	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7
Vit—mineral	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
ME kcal/kg	28.10	13.97	23.97	22.21	21.69
C. Protein %	16.1	15.1	15.5	16.0	16.6
C/P ratio	174.5	158.7	154.7	138.8	130.7
Feed cost per kg*	39.02	32.79	33.66	32.41	32.73

\*Based on August 13, 1972

자유로히 먹도록 했으며 기타 사양관리는 관행법에 준하였다.

### 6. 조사항목

#### 1) 난 중

1일 총난중을 산란계에 대한 평균난중으로 계산함.

#### 2) 산란율

일정기간 동안의 연 산란계 수수에 대한 총산란수의 비율로 Hen day average로 나타냄.

#### 3) 사료섭취량

매주 사료섭취량을 조사해 1수당 섭취량으로 함.

#### 4) 사료효율

일정기간 동안의 총사료 섭취량을 그 기간동안 산란한 달걀의 총난중으로 나눈 값을 사료효율로 하였다.

#### 5) 경제성 비교

난 1kg 생산에 요하는 사료비를 계산해 비교함.

## III. 시험결과 및 고찰

20주간 사양시험한 결과 산란율, 난중, 사료섭취량, 사료효율, 증체량, 사료비를 보면 다음 표 2에 제시된 바와 같다.

산란율은 C/P ratio가 174.5인 대조구(ME 28.10 kcal, 조단백질 16.1%)가 78.86%로 가장 우수했으며

Table. 2. Experimental results

Treatment	Control	Experimental groups			
Items		1	2	3	4
Egg Production %	78.86	77.43	76.71	71.43	72.95
Average egg wt. gr	56.06	55.43	55.68	55.78	56.03
Total feed intake kg	1,441.0	1,434.0	1,438.2	1,437.6	1,440.6
Feed conversion	2.34	2.39	2.43	2.59	2.56
Body weight at 20 weeks (gr)	1,792.0	1,810.4	1,771.2	1,760.4	1,746.8
Days at 50% egg prod.	189	189	182	182	189
Energy availability. kcal*	6,575	5,729	5,825	5,752	5,553
Feed Cost per 1kg of egg production(won)**	91.31	78.37	81.85	83.94	83.79
Mortality%	0	0	1.0	0	1.0

\* Amounts of energy needed for 1kg. of egg production

\*\* Based on the price of August 13, 1972

C/P비를 낮게 할수록 즉 에너지 함량을 감소시키고 단백질 함량을 높일수록 산란율은 감소되는 경향이 있으나 대조구와 저에너지구들 간에 유의적인 차이는 인정되지 않았다.

난중은 대조구가 56.06gr으로 가장 좋았지만 다른 처리구와는 통계적인 유의성이 없었고 에너지 수준에는 영향이 없었으나 단백질 함량을 증가시킬수록 그리고 산란일수가 많아질수록 무거워지는 경향을 볼 수 있다.

사료효율 역시 대조구의 성적이 좋으나 처리구간에 유의적 차이는 없었고 C/P비가 낮을수록 저하되는 경향이 있고 50% 산란에 도달일수는 저에너지구(2,221 kcal, 2,169kcal구)가 다른 구에 비해 일주일이나 빨랐으며, 달걀 1kg 생산에 소요된 사료에너지량은 저에너지구에서의 효율이 고에너지구보다 좋으며 고에너지구에서 에너지 이용율이 낮은 원인이 어디 있는지 확실치 않다.

1kg 난생산에 소요되는 사료비는 ME 2397kcal, 단백질 15.1%구가 78.37원으로 다른 처리구에 비해 우수한데 이 때의 시험사료 중에는 어분이 함유돼 있지 않고 순수한 식물성 단백질원으로 급여한 사료로 산란계 배합사료에 어분을 사용않고도 가장 경제적이고 능력을 높일 수 있기 때문에 우리 실정에 적합한 합리적인 배합사료라 하겠다.

일반적으로 NRC 표준 요구량보다 저에너지 수준에서 경제성이 높은 것은 주목할 만한 결과라 하겠다.

#### IV. 요 약

산란제인 Shaver starcross 288 계통 500수를 공시해 20주간 저에너지 사료가 산란율, 사료효율, 경제성 등에 미치는 영향을 조사했는데 그 결과를 보면 다음과 같다.

1. 산란율, 난중, 사료효율 모두 고에너지구가 양호했으나 저에너지구와 유의적인 차이는 없었다.

2. 50% 산란에 도달일수는 처리 2,3구가 다른구에 비해 일주일이나 빨랐다.

3. 에너지 이용율은 대조구에 비해 처리구들이 좋았다.

4. 계란 1kg 생산에 드는 사료비는 ME 2,397kcal, 단백질 15.1%구가 78.37원으로 가장 경제성이 높았으며 일반적으로 고에너지구에서 보다 저에너지 수준에서 양호했다.

#### V. 참 고 문 헌

1. Bearse G.E., L.R. Berg and V.L Miller 1950. The effect of energy level of starting and growing rations on the performance of laying hens. Poult. Sci. 29 : 748
2. Combs G.E., B. Gattis and C.S. Shaffner 1961. Studies with laying hens  
2. Energy restriction Poult. Sci. 40 : 220
3. Fraps G.S. 1946  
Composition and productive energy of



- poultry feeds and rations. Texas Agri. sta. Bul. 678
4. Hill, F.W. and C.M. Dansky 1956. Studies of the energy requirements of chickens. 3 The effect of dietary energy level on the rate and gross efficiency of egg production. Poult. Sci. 35 : 54
  5. MacIntyre T.M. and J.R. Aitken 1957. The effect of high levels of dietary energy and protein on the performance of laying hens. Poult. Sci. 36 : 1211
  6. Singsen, E.P., L.D. Matterson and A. Kozeff 1952. A high-efficiency ration for laying and breeding hens Storrs. Agr. Exp. Sta. But. 286
  7. 오봉국, 한인규, 1972, 양계사료에 있어서 에너지 수준이 산란능력에 미치는 영향에 관한 연구, 서울 대학논문집 23 : 1.

## 石油資化酵母의 飼料的 價値에 關한 研究(I)

金 春 洙 · 李 南 珩

韓國科學技術研究所

### The Effects of Different Dietary Levels of Hydrocarbon Grown Yeasts on the Growth Performance of Broiler Chicks

C.S. Kim and N.H. Lee

Korea Institute of Science and Technology

#### Summary

To determine the effects of dietary levels of hydrocarbon grown yeasts on the growth, feed efficiency, blood uric acid content of broiler chicks and also on the metabolizability of the yeast, the feeding experiments were run for a period of 14 weeks.

The results obtained are summarized as follows:

1. In the body weight gain, feed intake and feed efficiency n-paraffin-grown yeast (wash) group was superior to that of either gas oil or n-paraffin grown yeast (solvent) group in the preliminary trial.
2. It was observed that neither the weight gain nor the feed efficiency was significantly different among the experimental groups including the control.
3. The metabolizable energy of both gas oil and n-paraffin grown yeast were determined as 2374 Kcal/kg and 2742 Kcal/kg respectively.
4. The differences in nutrient availability and the results of carcass analysis were not statistically significant among the experimental groups.
5. Serum uric acid was shown to be higher as to increase the level of yeast but differences were not significant up to 12% level compared to that of control, but the group receiving 15% level resulted in twice of that control value. Red blood cell was lower as to increase the level of yeast added in the ration.

#### I. 緒 論

우리나라의 畜産業은 최근 수년간에 정부당국의 강력한 畜産정책으로 실로 괄목할 만한 발전을 거듭하여 왔으며 가축수의 양적증가 및 기업의 확대등을 가져왔다. 그러나 사료자급화의 길은 요원하며 1971년도에 수입사료 의존도는 80% 이상으로 무려 4,000만불에 이

르고 있는 실정으로 현시점에서 배합사료 생산이 축소되지 않은한 사료의 도입은 불가피한데 그것마저도 세계 식량과동경기로 구입이 원할치 못하고 있어 새로운 사료자원의 개발에 최선을 다해야 할 것이다. 따라서 본 연구소에서 개발된 石油資化酵母는 광의의 의미에서 단백질사료의 자급화를 가져올 수 있으며 어분이나 대두박의 수요 충족에 해결책을 줄 수 있으리라 생각



된다.

石油資化酵母는 단백질 함량이 어분보다는 떨어지나 대두박과는 대등하며 아미노산조성에 있어서도 메치오닌만 조금 낮을뿐 어분과 손색이 없으며 사료의 중요 단백질원으로 충분히 이용가능한 양질의 단백질이라는 것은 영국, 일본, 소련 등지에서 광범위하게 연구되어 왔으며 그 안전성에도 거의 문제가 없는 것으로 알려졌고 n-paraffin에서 보다는 gas oil에서 자란 酵母는 그 사료적가치가 약간 낮았다고 보고되고 있다. 따라서 본 사양시험은 부로일러 초생후에 대한 石油資化酵母의 사료적가치를 연구 검토하는데 그 의의가 있다 하겠다.

## II. 研究史

최근 개발된 石油資化酵母가 부로일러나 산란계용의 사료로서 대두박, 어분 또는 양자 전량을 대체할 수 있는가를 연구 검토한 시험보고가 수년전부터 나오고 있다.

重野等(1969)은 부로일러 사료중의 어분과 대두박 대신 石油資化酵母를 各各 11%, 15% 단독대치시와 어분, 대두박 전량을 석유효모로 26.5% 대체해 4~10주 사양 시험한 결과 석유효모 사용구는 증체량이 대조구에 비해 떨어졌으며 ( $P < 0.01$ ) 사료섭취량 역시 저하됐고, 사료요구율은 대두박, 어분 단독 대치구는 대조구와 거의 차이가 없으나 양자 전량 대치구는 현저히 떨어졌는데 원인은 사료섭취량이 적었을 뿐만 아니라 그밖에 사료효율을 저하시키는 요인이 존재하는 것이 아닌가 보고했다.

妹尾文雄等(1970)은 炭化水素酵母를 0, 10, 15, 20% 급여시에 산란계의 발육, 산란, 수정, 부화에 미치는 영향을 조사했는데 36주령 및 52주령시에 발육체중은 대조구가 가장 좋고 효모 첨가구는 확실히 저하되는 경향을 볼 수 있었으나 효모 첨가량의 증감이 증체량에 미치는 특별한 경향은 볼 수 없었다. 성체시의 사료섭취량은 대조구가 효모 첨가구에 비해 많았으나 통계적 유의차는 없었다. 산란율은 20%, 15%구가 대조구에 비해 높았으나 평균난중은 효모첨가구가 무첨가구에 비해 1gr 정도 떨어졌으며 역시 통계적으로 유의차는 없었다. 수정율 역시 차이가 없었으나 수정율에 대한 부화율은 대조구 94.3%에 비해 10%구 44.3%, 15%구 43.1%, 20%구가 67.6%로 상당히 저하됐는데 이는 효모급여에 의한 원인은 아니고 사료중 비타민 B<sub>2</sub>와 B<sub>12</sub>가 결여된데 원인이 있는 것 같다고 보고했다.

多田昌男等(1970)은 비타민 B<sub>12</sub> 결핍시 부화율에 미치는 영향을 조사하기 위해서 비타민 B<sub>2</sub>와 B<sub>12</sub> 및 B<sub>2</sub>, B<sub>12</sub>

를 동시 처리시 수정율이 향상됐으며 수정란에 대한 부화율이 현저히 향상된 성적을 얻었다. 따라서 석유 효모중에 함유된 비타민 B<sub>12</sub>는 어분에 대해 상당히 낮아서 효모를 어분으로 대체시 10~20% 첨가된 사료를 종계사료로 급여하는 경우는 비타민 B<sub>12</sub> 첨가가 필요하다는 것이 판명되었고 비타민 B<sub>12</sub>의 결핍은 부화말기에 사육난이 다발하는 요인이 된다 보고했다.

西川等(1970)은 n-paraffin을 주 탄소원으로 생산된 石油資化酵母를 부로일러 사료에 0~20%, 산란계 사료에 0~15%를 대두박과 대치 급여시 Py-6 계통의 경우는 부로일러사료에 10% 첨가시에 별 영향이 없었고, 15% 이상 첨가시는 증체량이나 사료섭취량, 사료효율이 약간 떨어졌으나 통계적 유의차는 없었으며 산란계의 경우는 hen-day산란율, 1일 1수 난중, 사료요구율은 거의 차이가 없었고 증체량, 폐사율, 계란의 맛, 풍미등에도 처리구간에 영향이 적었으며 채식량은 20%구가 다른구에 비해 약간 많았는데 효모 사용량과는 일정한 관계가 없었다. 그러나 Py-1000 계통의 경우는 부로일러에 있어서 10% 대체시도 증체량, 사료섭취량이 유의적으로 감소되었는데 그 원인으로 ME섭취량이 적고, Ca와 P비가 적절치 않았다고( $Ca < P$ )했으며 Py-6에서 양호한 성적은 석유취가 없이 정제되어 기호성이 증진된데 원인이 있는 것 같다고 보고했다.

Weerden등(1970)은 gas oil에서 생산된 L-type yeast의 사료적 가치를 알기 위해 사양시험을 했으며 3주 및 5주시에 대사에너지와 단백질소화율도 조사했다. L-type yeast를 7.5%~15% 어분, 대두박으로 동시 대체시 증체량이나 사료섭취량, 사료효율에 5주 까지는 처리구간에 유의적인 차이는 없었다. 또한 부로일러 전기사료에 10%와 15%, 후기사료에 7.5%와 10%를 어분과 대체한 시험결과도 증체량이나 사료효율 공히 좋은 성적을 보여 주고 있으며 7주시에 15/10 대체구를 제외하고는 처리구간 유의차는 없었다.

단백질 소화율 및 대사에너지는 3주시에 각각 80.2%, 2425Kcal/kg, 5주시에 79.6%, 2658Kcal/kg의 성적을 얻었다. 따라서 사료에 메치오닌과 비타민 B<sub>12</sub>가 적절히 함유된 사료라면 L-type yeast를 어분과 7.5% 대체는 확실하고 10% 이상 대체도 가능하다고 보고했다.

Shacklady(1969)는 gas oil과 n-paraffin을 기질로 생산된 yeast를 부로일러 사료에 7.5%~15%를 어분과 대치 급여시 증체량, 사료섭취량에 큰 차이는 없으나 gas oil을 기질로 했을때 약간 낮은 성적을 보여 주고 있으며 단백질 소화율이나 대사에너지는 gas oil의 경우나 n-paraffin의 경우나 차이가 없었다. 산란

계의 경우에 BP yeast를 10%, 20%를 대두박과 어분으로 대체시 산란수나 난중에 큰 차이는 없었다. 폐지에 있어서도 7.5%~20%의 BP yeast를 대두박과 어분으로 대체했을 때 일일 증체량이나 사료효율 모두 우수한 성적을 보여주고 있다.

古市比天司等(1971)은 石油資化酵母의 첨가량을 증가함에 따라서 증체량이 직선적으로 저하되는 원인을 추구하고져 어분 및 비타민 B<sub>12</sub>의 첨가유무, 효모의 형상, TDN평가를 위해 부로일러에서 10주간 효모를 mash형태와 pellet형태로 각각 15% 첨가했다. 효모 첨가구는 사료섭취량의 경우 대조구에 비해 낮았으며 ( $P < 0.01$ ), 사료요구율은 대조구보다 양호했으나 ( $P < 0.01$ ) 증체량에 있어서는 양자간에 유의차가 없었다.

효모를 pellet화하면 mash에 비해서 사료섭취량이 많았으나 ( $P < 0.05$ ) 사료요구율에는 영향이 없었고 어분과 비타민 B<sub>12</sub> 첨가는 사료섭취량을 현저히 증가시켰으나 ( $P < 0.01$ ) 양자를 병용시는 특별한 효과는 인정되지 않았으며 효모의 TDN 평가는 77%의 경우에도 대조구보다 좋은 성적을 보여 주고 있다. 따라서 증체량이 효모 첨가량에 따라 저하되는 원인은 어분의 전량을 효모로 대체하고 비타민 B<sub>12</sub>를 적절하게 급여치 않은 때문이라 보고했다.

小坂清己等(1971)은 탄소원을 달리한 효모류의 대사에너지를 조사했는데 조단백질 함량과 상관관계가 높으며 1.80~3.29Kcal/g로 효모류에 따라 다양한 성적을 보고했다.

田嶋政秀等(1971)은 石油資化酵母의 脂肪의 소화율에 관해 5종의 효모를 가지고 산란제에서 시험했는데 Soxhlet法으로 脂肪의 소화율을 측정하는 것은 부적당하며, 시료중 3종의 효모는 세포막에 기인해 脂肪의 소화율이 각각 12.83%, 33.02%, 26.05%(A.O.A.C.法)으로 낮으나 세포막의 파괴 분해에 따라 93~94%의 지방이 소화됐다. 또한 다른 2종의 효모도 그 소화율이 각각 86.12%, 71.34%(A.O.A.C.法)을 얻었고 Folch法으로 지질을 측정시도 시료간에 고저의 차이가 인정돼 있으며 세포막의 파괴, 분해에 따라 脂肪의 소화율은 13~86% 향상 되었다고 보고했다.

生雲晴久等(1971)은 炭化水素酵母의 脂質은 어떤 시료에 있어서도 gross energy, available energy 및 이용율도 대두유와 필력할 만한 영양가를 나타냈으며 급성독성 시험에서도 장기에 아무런 이상이 없었다고 발표했다.

小坂清己等(1971)은 炭化水素酵母의 단백질의 영양가치를 조사하기 위해 대두박, 어분, DL-methionine을 첨가한 표준 단백질 대신에 효모를 동량대치시 증

체량이나 사료섭취량이 단백질 수준을 높여줄수록 증가했으나 각 단백질 수준과 효모구간 또는 효모와 표준 단백질구간에 유의적인 차이는 없었고 DL-methionine을 첨가한 구가 무첨가구에 비해 효모의 단백질의 영양가가 개선되었다고 했다.

窪田大作等(1971)은 초산후 6개월령의 백색 레그혼에 인공항문을 설치해 소화시험을 했는데 조단백질의 소화율은 한 예를 제외하고는 81~82%였으며 GE에 대한 DE의 비율은 63~69% 였다. DE에서 산출된 TDN 함량과 실측된 TDN 함량을 비교하면 ether추출법, chloroform-methanol혼액에 의해 직접 정량법, 혹은 사전 HCl 처리에 의한 법 어느것에 의해서도 TDN함량은 추정치보다 낮았다고 보고했다.

妹尾文雄等(1971)은 효모를 산란제에 급여시 다음대에 발육, 산란에 미치는 영향을 조사했는데 제 2대에서는 증체량, 사료섭취량 모두 효모 첨가구가 제 1대와 같이 저하되는 경향이 있으나 사료요구율에서는 각 구간에 차이가 없었고 초산일령, 초산난중, 수정율, 부화율에 유의적인 차이가 없었다. 따라서 효모는 산란제에서 어분, 대두박등의 단백질사료와 대치가 가능하며 이 경우에 일부 비타민, 아미노산등이 균형 맞도록 고려할 필요가 있다고 역설했다.

吉田實等(1972)은 n-paraffin을 기질로 생산된 효모를 종계에 급여해 계대 사육해서 그 번식능력에 미치는 영향을 검토했는데 대체로 효모구와 대조구간에 큰 차이는 없었고 효모급여에 따라 사료섭취량이 저하되는 경향이 있고 초산일령이 평균 4일 지연됐으며 그의 육성을, 생존율, 부화율에 큰 차이는 없고 오히려 효모구가 다소 좋은 결과를 나타냈고 약 1만개의 계란중 기형추는 전혀 없었다. 따라서 종계의 번식능력의 점에서도 효모는 아주 안전한 우수한 단백질원이라고 했다.

多田昌男等(1972)은 사료중에 효모를 어분과 대체해 15% 배합하는 경우 사료섭취량이 저하되는 것을 규명하기 위해 비타민 B<sub>12</sub>, glycine, lysine, methionine 첨가시험을 했다. 비타민 B<sub>12</sub>의 첨가는 무첨가구에 비해 사료섭취량, 증체량이 유의하게 증가했으며 ( $P < 0.01$ ) 사료요구율도 향상돼 효모를 15% 배합시 비타민 B<sub>12</sub>가 부족되는 것이 재확인 됐었으며 methionine의 첨가는 0.1% 이상 할 필요는 없고 glycine과 lysine은 첨가하지 않아도 좋은 것이 인정되었다.

Shannon등(1972)은 n-paraffin을 기질로 생산된 yeast를 부로일러 전기사료에 0~20%를 어분과 동량 대체해 pelleted diet로 자유급식시키고 후기 사료는 commercial diets로 급여했고, 또 시험에서는 broiler starter는 commercial diets로 급여하



고 4~8주간 broiler finisher는 0~20% yeast를 어분과 대두박으로 대치시험 결과 broiler starter에는 10%, finisher에는 20%를 yeast로 대치 할 수 있으며 plasma uric acids 함량이 첨가구나 무첨가구 사이에 유의적 영향이 없어 hyperuricemia가 growth depression의 원인이 안된다고 발표했다. 그러나 폐사율은 숫병아리가 암병아리보다 높은데 사후 해부 결과 fatty liver 현상을 외견상으로 확인됐다고 보고 했다.

### Ⅲ. 試驗材料 및 方法

#### 1. 시험장소

Table 1. Preliminary experimental design

Treatment	Control	Gas-oil (solvent)		n-paraffin (solvent)		n-paraffin (wash)	
Replication		6%	12%	6%	12%	6%	12%
1	15	15	15	15	15	15	15
2	15	15	15	15	15	15	15
Total	30	30	30	30	30	30	30

본시험; 예비시험 결과 n-Paraffin (wash)에서 자란 효모를 대두박대신 0%, 9%, 12%, 15% 대치해 완전임의 배치함.

4처리구×5반복×10수=200수

한국과학 기술 연구소 동물사료연구실

#### 2. 시험기간

예비시험 1973. 1. 25~1973. 2. 23(4주)

본 시험 1973. 7. 9~1973. 9. 23(10주)

#### 3. 공시동물

소신 종계원에서 구입한 shaver starbro를 예비시험에 210수, 본 시험에 200수 공시했다.

#### 4. 시험설계

예비시험; 부로일러 사료에 대두박과 어분대신에 yeast를 6%, 12% 대치 Iso-calorie, Iso-protein으로 했으며 각 처리구는 다음과 같이 7처리구 2반복으로 완전임의 배치함.

#### 5. 시험사료

본 시험에 사용된 石油資化酵母의 일반조성분을 보면 다음 표 2,3과 같으며 시험사료의 배합에 및 그 분석치는 표 4,5,6,7과 같다.

Table 2. Chemical composition of hydrocarbon grown yeasts

	Yeasts	Moisture	C. Protein	E.E.	C. Fiber	C. Ash	NFE
Preliminary trial	Gas oil (ME)	5.42	42.88	1.66	1.36	10.39	38.29
	Gas oil (solvent)	6.24	42.11	3.89	1.84	4.83	41.09
	n-Paraffin (solvent)	4.36	43.54	1.02	1.47	4.50	45.11
	n-Paraffin(wash)	8.04	42.89	6.75	1.51	6.22	34.59
Main trial	n-Paraffin(wash)	8.44	42.48	6.39	2.06	4.47	30.16

Table 3. Amino acids composition of yeasts

Amino acids	ratio %
Lysine	2.88
Histidine	0.77
Arginine	1.58
Aspartic acid	3.12
Threonine	2.32
Serine	2.02
Glutamic acid	5.95
Proline	1.42

Glycine	1.76
Alanine	2.33
Valine	2.07
Methionine	0.37
Isoleucine	2.21
Leucine	3.44
Tyrosine	1.37
Phenylalanine	1.98

1) n-Paraffin grown yeasts (wash)  
2) Analysis in KIST

Table 4. Formula of Preliminary experimental diet.

Ingredients	Control	yeast 6%	yeast 12%
Yeast	0.0	6.0	12.0
Yellow corn	62.7	62.4	62.0
Wheat meal	0.0	0.0	0.0
Sesame O.M.	3.0	3.0	3.0
Wheat bran	0.0	0.0	0.0
Rapeseed O.M.	3.0	3.0	3.0
Perilla O.M.	5.5	5.5	5.5
Feather meal	0.5	0.5	0.5
Soybean O.M.	15.0	11.0	7.0
Fish meal	8.0	6.0	4.0
Oyster shell meal	1.0	1.0	1.0
TCP	0.7	1.0	1.4

NaCl	0.3	0.3	0.3
Robimix-S	0.3	0.3	0.3
Total	100.0	100.0	100.0

Table 5. Chemical composition of preliminary diet.

Items	Control	yeast 6%	yeast 12%
C. Protein %	21.81	21.69	21.56
ME Kcal/kg	2948	2941	2934
C/P ratio	135.2	135.5	136.0
Ca %	1.037	1.012	1.022
P %	0.744	0.739	0.744
Vit B <sub>12</sub> mg	0.025	0.021	0.018
Methionine %	0.593	0.587	0.580

Table 6. Formula of main experimental diet.

Ingredients	Starter				Finisher			
	Control	9%	12%	15%	Control	9%	12%	15%
Yeasts	0.0	9.0	12.0	15.0	0.0	9.0	12.0	15.0
Yellow corn	62.7	62.4	62.3	62.2	65.7	65.4	65.3	65.2
Wheat bran	0.0	0.0	0.0	0.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Feather meal	0.0	0.3	0.4	0.3	0.0	0.3	0.4	0.5
Sesame O.M.	3.0	3.0	3.0	3.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Rapeseed O.M.	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Perilla O.M.	5.0	5.0	5.0	5.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Soybean O.M.	16.0	7.0	4.0	1.0	15.0	6.0	3.0	0.0
Fish meal	8.0	8.0	8.0	8.0	7.0	7.0	7.0	7.0
Oyster shell meal	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
TCP	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
NaCl	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Robimix-S	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

Table 7. Chemical composition of main diet.

Items	Starter				Finisher			
	Control	6%	9%	15%	Control	9%	12%	15%
C. Protein <sup>1)</sup> %	21.55	21.58	21.59	21.61	19.63	19.66	19.67	19.67
C. Protein <sup>2)</sup> %	21.67	21.13	21.25	21.07	18.44	18.74	18.52	18.64
ME Kcal/kg	2924	2912	2908	2904	2937	2925	2921	2917
C/P ratio	135.6	134.9	134.7	134.4	152.0	148.8	148.5	148.3
Ca %	1.034	1.016	1.012	1.006	1.005	0.987	0.983	0.979
P %	0.743	0.718	0.711	0.704	0.673	0.648	0.641	0.634
Vit B <sub>12</sub> mg	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025
Methionine %	0.424	0.464	0.478	0.492	0.369	0.409	0.423	0.437

1) Calculated value

2) analyzed value in KIST



6. 사양관리

사료와 물은 자유로이 섭취케 했으며 그의 사양관리 는 관행법에 준하였다.

7. 조사항목

- 1) 증체량
- 2) 사료섭취량 및 사료효율
- 3) 대사에너지가

ME價측정은 金春洙等(1973)의 방법에 의해 관용사 료를 가지고 정량했다.

- 4) 영양소 이용율
- 5) 체조성 분석

체조성은 도체 전부를 시료로 하지 않고 오른쪽 다

리 부분만 잘라내 공시했다.

6) Serum uric acids.

Wootton(1964)氏 방법에 의해 정량함, 즉 특수효소 uricase로 serum uric acid를 파괴해 처리한 것과 무 처리구간에 optical density(290mμ)의 차이에 의해 측정했다.

7) 적혈구수 측정

森本(1971)의 방법에 의해 적혈구수를 측정함.

IV. 試驗結果 및 考察

1. 증체량, 사료섭취량, 사료효율

증체 및 사료효율에 대한 성적은 다음 표 8과 같다.

Table 8. Effects of the levels of hydrocarbon-grown yeast on the growing performance of chicks.

Treatment		Initial weight	Final weight	Total gain	Rela-tive	Feed intake	Rela-tive	Feed efficie-ncy	Rela-tive
A	Control	54.89 <sup>g</sup>	658.34 <sup>g</sup>	603.45 <sup>g</sup>	100.0	1198.74 <sup>g</sup>	100.0	1.99	100.0
	gas-oil 6%	54.68	616.66	561.98	93.1	1109.93	92.6	1.98	99.5
	gas-oil 12%	54.50	541.33	486.83	80.7	1081.22	90.2	2.22	111.5
	n-Paraffin (sol) 6%	54.72	631.67	576.95	95.6	1157.20	96.5	2.01	101.0
	n-Paraffin (sol) 12%	54.50	553.33	498.83	82.7	1072.01	89.4	2.15	108.0
	n-Paraffin (wash) 6%	54.78	663.33	608.55	100.8	1219.67	101.8	2.00	100.5
	n-Paraffin (wash) 12%	54.30	580.00	525.70	87.1	1143.72	95.4	2.18	109.6
B	Control	76.60	1709.9	1633.3	100.0	3920.9	100.0	2.40	100.0
	yeasts 9%	78.40	1671.2	1592.8	97.5	3818.1	97.4	2.40	100.0
	yeasts 12%	79.00	1707.8	1628.8	99.7	3928.2	100.2	2.41	100.4
	yeasts 15%	77.80	1632.7	1554.9	95.1	3772.4	96.2	2.43	101.2

A) preliminary test

B) main test

예비시험 4주간 동안 증체량, 사료섭취량, 사료효율 성적은 n-paraffin (wash)-yeast구가 gas oil이나 n-paraffin (solvent)을 기질로한 효모균보다 우수한 성적을 보여 주고 있으며 특히 n-paraffin (wash) 6% 구는 대조구와 대등한 결과를 나타내고 있다. 또한 저수준에서 보다 고수준에서 성적이 저하되는 경향이 있는데 이는 사료섭취량의 저하가 크게 작용한 것 같으며 사료의 physical form도 문제시 된다. 또한 gas oil이나 n-paraffin (solvent) 처리구에서 성적이 n-paraffin (wash)구보다 저하된 것은 제품만드는 과정에서 쓰인 용매가 완전히 추출안돼 잔여된 것도 하나의 원인이 아닌가 생각된다.

이와 같은 성적은 重野等(1969)이 대두박을 11% 단독대치시 증체량, 사료섭취량이 저하됐고 사료효율도 좋지 않은데 그 원인이 사료섭취량이 적고 그 밖에 사

료효율을 저하시키는 다른 요인이 존재하는 것이 아닌가 보고했다.

Shacklady(1969)는 gas oil과 n-paraffin을 기질로 생산된 yeast를 7.5~15% 어분과 대치시 증체량, 사료섭취에 큰 차이는 없으나 gas oil구가 약간 낮은 성적을 보여 주고 있다고 보고 했고 Weerden등(1970)은 gas oil에서 자란 효모를 어분과 대치시 7.5%는 성적이 아주 좋고 10% 대치도 가능하다고 보고 했는데 본 예비시험에서의 gas oil구의 결과와는 상이했다. 古市比天司等(1971)은 石油資化酵母의 첨가량을 증가함에 따라 증체량이 직선적으로 저하되는 원인을 추고 코저 어분 및 Vit B<sub>12</sub>의 첨가유무, 효모의 형상(mash, pellet), TDN평가 시험결과 Vit B<sub>12</sub>의 부적당한 공급 원이 크게 작용했다는 것이다.

따라서 본 사양시험에서는 예비사양 시험 결과 n-

paraffin(wash)구를 이상적인 효모사료로 가정하고 본 시험에 들어갔으며 Vit B<sub>12</sub> 공급수준을 동일시 되도록 고려했다. 본 시험에서는 대조구와 처리구(9%, 12%, 15%)간에 증체, 사료섭취량, 사료효율 공히 유의적 차이가 없었으며 12%구가 가장 이상적이었다. 이와 같은 결과는 西川等(1970)이 n-paraffin에서 생산된 효모(Py-6 제통)를 부로일러 사료에 10% 첨가시 증체, 사료효율에 영향이 없었고 15% 첨가시는 증체량이나 사료섭취량이 약간 떨어졌으나 통계적 유의차는 없었다는 결과와 일치한다. 그러나 西川은 Py-1000제통은 10% 대치시도 성적이 Py-6제통보다 저하됐는데 이는 ME섭취량이 적고 Ca과 P의 비가 적당치 않기 때문이며 Py-6에서 양호한 성적은 석유취 없이 정제되어 기호성이 증진된데 원인이 있다고 보고했다. Shannon등(1972)도 n-paraffin에서 생산된 효모를 부로일러 전기사료에 10%, 후기사료에 20% 어분과 대두박으로 대치할 수 있다는 것이다.

### 2. 대사에너지가

gas oil과 n-paraffin(wash)에서 자란 효모의 대사에너지가는 다음 표 9에 제시된 바와 같다.

Table 9. Metabolizable energy of hydro carbon grown yeast

unit: Kcal/kg			
Treatment	Rep.	Corrected ME	Classical ME
Gas oil (solvent) 10%	1	2289	2453
	2	2459	2593
	Ave.	2374	2523
n-paraffin (wash) 10%	1	2730	3090
	2	2820	2800
	Ave.	2775	2945
n-paraffin (wash) 20%	1	2705	3080
	2	2715	2960
	Ave.	2710	3020

대사에너지가 측정은 Sibbald등(1960)의 방법을 약간 수정해 관용사료를 기초사료로 해서 10%, 20% 통전물상태로 대치 급여했고 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Indicator method를 이용했다. gas oil grown yeast의 ME가는 2374 Kcal/kg로서 n-paraffin grown yeast의 2742Kcal/kg보다 낮은 성적을 보여 주고 있으며 대치수준 10%구와 20%구와는 유의차가 없었다.

Weerden등(1970)은 gas oil grown yeast의 ME

측정시 3주시에 2425Kcal/kg, 5주시에 2658Kcal/kg의 결과를 보고했는데 본시험에서의 성적보다 높은 것은 strain의 차이에 인한 것 같다.

### 3. 영양소 이용율

각 시험처리구의 영양소 이용율을 보면 다음 표10에서와 같이 조단백질, 조지방, 조섬유, NFE, 전분 gross energy의 이용율 차이는 없었으며 15% 첨가구도 대조구와 대등한 결과를 나타내고 있다.

Table 10. Metabolizability of nutrients

unit: %						
Treatments	D.M.	C. Protein	C. Fat	C. Fiber	NFE	GE
Yeast	0%	78.58	67.86	87.90	42.44	87.78
	9%	80.58	72.11	86.44	44.70	88.31
	12%	78.36	64.86	83.51	40.16	89.67
	15%	81.62	70.08	87.04	52.22	89.60

### 4. 체조성 분석

체조성분석은 도체 전부를 시료로 쓰지 않고 오른쪽 다리 일부만 채취해 썼는데 표 11에서와 같이 처리구간에 차이는 인정되지 않았다.

Table 11. Carcass analysis.

unit: %				
Treatments	Moisture	C. Protein	C. Fat	C. Ash
Yeast	0%	66.94	20.28	9.44
	9%	66.51	19.52	10.35
	12%	65.62	20.08	10.03
	15%	66.62	19.88	9.53

### 5. 적혈구수 및 serum uric acid.

표 12에서 보는바와 같이 적혈구수는 Yeast첨가 수준을 높임에 따라 저하되는 경향을 볼 수 있고 serum uric acid는 12% 수준까지는 차이가 없으나 15% 수준에서 15.42mg/100ml으로 타처리구에 비해 두배나 높는데 Shannon등(1972)의 Yeast 20% 첨가구와 무첨가구가 각각 5.8mg, 5.7mg으로 차이가 없었다는 보고와는 상이된 결과이며 Edozien등(1970)은 yeast의 nucleic acid 함량이 높기 때문에 섭취량이 많으면 plasma and urinary uric acid의 수준이 높아지며 사람에서 1일 2g 섭취는 영향이 없으나 135g 섭취는 혈석증, 조직연화등의 증상이 나타난다 보고했다. 본 시험에서 증체 성적이 15%구가 대조구에 비해 95.10%로 약간 낮은데 그것이 hyperuricemia에 의한 성장 억제 현상에 의한 것인지는 확실치 않다.



Table 12. Red blood cell and serum uric acid.

Treatment		Red blood cell <sup>1)</sup>	Serum uric acid <sup>2)</sup>
Yeast	0%	7,880,000	6.84
	9%	6,810,000	7.06
	12%	6,780,000	7.57
	15%	6,560,000	15.42

1) 1mm<sup>3</sup> ( )

2) mg/100ml

## V. 要 約

부로일러 초생추에 대한 石油資料化酵母의 飼料的 價値를 검토하기 위해 14주간 사양시험을 행했다.

이 때 얻어진 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 예비시험 결과 n-paraffin grown yeast (wash) 구가 gas oil이나 n-paraffin (solvent)구보다 증체, 사료섭취, 사료효율이 양호했다.

2. 본 시험에서는 증체량, 사료섭취량, 사료효율에 있어서 처리구간 유의적 차이는 없었다.

3. gas oil에서 자란 효모의 대사에너지가는 2374 Kcal/kg인데 비해 n-paraffin (wash)에서 자란 효모의 대사에너지가는 2742Kcal/kg였다.

4. 고탄물, 조단백질, 조지방, 조섬유, NFE, 총에너지의 영양소 이용율은 처리구간 유의차가 없었다.

5. 제조성 분석결과 처리구간 차이를 인정할 수 없었다.

6. 적혈구수는 효모를 첨가할수록 저하됐고, serum uric acid는 효모를 첨가함에 따라 증가되는 경향이 있으나 0%와 12%간에는 차이가 없고 15% 첨가시는 두 배나 높은 함량을 나타내고 있다.

## 謝 辭

本實驗에 必要한 石油蛋白飼料(S.C.P.)를 供給하여준 당연구소 식량자원연구실 실장 권태완박사와 관계직원에게 사의를 표하는 바이다.

## VI. 參 考 文 獻

1. Bernard L.O. 1965 Determination of uric acid Hawk's physiological chemistry page. 1044
2. Edozien J.C., U. Udo, V.R. Young, N.S. Scrimshaw 1970. Effects of high levels of yeast feeding on uric acid metabolism of young men Naturo Vol. 228(10) : 180
3. Shannon, D.W.F. and J.M. McNab 1972. The effect of different dietary levels of a n-paraffin-grown yeast on the growth and feed intake of broiler chicks. British Poultry Science 13 : 267.

4. Shacklady C.A. 1969. Hydrocarbon-grown yeasts in nutrition, Proteins as Human Food p. 317.
5. Sibbald I.R. and S.J. Slinger 1963. A biological assay for metabolizable energy in poultry feed ingredients together with findings which demonstrate some of the problems associated with the evaluation of fats. Poultry Science 42(2) : 313.
6. Van Weerden E.J., C.A. Shacklady and P. V.D. Wal 1970. Hydrocarbon grown yeast in rations for chicks, British Poultry Science 11 : 189.
7. Wootton I.P.P. 1964. Micro-analysis in medical biochemistry p.86.
8. 김춘수, 이남형 1973. 부로일러 초생추에 있어서 박류의 대사에너지가 측정에 관한 연구. 한국축산학회지 15(1) : 19.
9. 권태완 1971. 단세포 단백질(SCP)의 국내 생산에 관한 연구(3). 한국 과학기술연구소(E110-257).
10. 重野嘉吉, 田中柱一. NARSUM 1969. 石油酵母のブロイラー飼料への利用について, 日本家禽學會誌 Vol. 6 : 45.
11. 妹尾文雄, 多田昌男, 岩本敏雄, 村田武久, 川崎晃 1970. 炭化水素酵母の給與が卵用鶏の發育, 産卵および受精ふ化におよぼす影響. Japanese Poultry Sci. Vol. 7 : 35.
12. 多田昌男, 妹尾文雄, 村田武久, 川崎晃 1972. 炭化水素酵母の給與におけるビタミンB<sub>12</sub>の欠乏による消化率の低下, 日本家禽學會誌 Vol. 9(1) : 17.
13. 西川哲三郎, 田中庸雄, 山根哲夫, 本田博信 1970. 石油資料化酵母の飼料化に關する研究, 日畜會誌 41(11) : 569.
14. 古市比天司, 多田昌男, 川崎晃 1971. 炭化水素酵母の給與がブロイウーの發育に及ぼす影響, 日畜會誌 8 : 32.
15. 田嶋政秀, 齊藤忠次, 平田泰 1971. 石油資料化酵母脂肪のひなによる消化について. 日本家禽學會誌秋季學會號 Vol. 8 : 41.
16. 立川隆康, 中川興一, 庄司圭吾 1971. 石油資料化酵母の脂質成分について. 日本家禽學會誌, 秋季學會號 Vol. 8 : 41.

17. 生雲晴久, 星井博, 吉田實 1971. 炭化水素酵母の脂質の 栄養價值について. Japanese Poultry Sci. Fall Sci. Asso. Vol. 8 : 42.
18. 小坂清已, 吉田實 1971. 炭化水素酵母の 蛋白質の 評價. Japanese Poultry Sci. Fall Sci. Asso. Vol. 8 : 43.
19. 吉田實等 1972. 炭化水素酵母が 飼料蛋白質給源として種鶏の 繁殖能力におよぼす影響. Japanese Poultry Sci. Spring Sci. Asso. 9 : 40.
20. 食品衛生調査會, 石油蛋白部會 1971. 飼料としての 石油蛋白の 安全性について.
21. 森本宏 1971. 動物栄養試験法 p.437.
22. 執行文昭等 1970. 石油酵母の 脂肪について. 日本農化會誌 44 : 380.



## Effect of Lactate Dehydrogenase Isoenzymes on the Coupled Enzymatic Assay for Alanine Aminotransferase Activity

Michael M. Chang and Tai Wha Chung

We show an example of the importance of specifying the form of isoenzyme and source of indicator enzymes to be used in coupled enzymatic assays. When we compared H<sub>4</sub> (pig heart) and M<sub>4</sub> (rabbit muscle) isoenzymes of lactate dehydrogenase for their suitability as indicator enzymes in the assay for alanine aminotransferase activity, we found that about fourfold as much M<sub>4</sub> as H<sub>4</sub> was required in terms of lactate dehydrogenase activity to reflect accurately equivalent amounts of alanine aminotransferase activity. Moreover, the substrate specificities of the two isoenzymes differed quantitatively.

The coupled enzymatic assay for alanine aminotransferase (EC 2.6.1.2) was first introduced by Wróblewski et al. in 1956 (1). Since then, there have been many modifications to optimize the assay conditions (2-5). Recently the clinical chemistry societies of German, Scandinavia, and Britain published recommended methods for determining alanine aminotransferase activity, as well as that of other enzymes in serum, with the coupled enzymatic assay method (3-5). Their recommendations included considerations of temperature, substrate concentrations, type of buffer, pH, ionic strength, and amount of indicator enzymes required. However, the effect of source and form of the indicator isoenzyme on the results of the assay was not mentioned.

Most enzymes have isoenzymatic forms. There are five distinct isoenzymes of lactate dehydrogenase (EC 1.1.1.27), each with distinct chemical, immunological, and catalytic properties (6). Thus it is to be expected that the form of isoenzyme used as the indicator enzyme will profoundly affect the coupled enzymatic assay.

The H<sub>4</sub> isoenzyme from pig heart (H<sub>4</sub>) and the M<sub>4</sub> isoenzyme from rabbit muscle (M<sub>4</sub>) are widely used as indicator enzymes, because they are commercially available. We have examined the effect of these two isoenzymes on the coupled enzymatic assay for alanine aminotransferase. Our results illustrate the importance of specifying the source and form of isoenzyme used in coupled enzyme assays if one is to achieve maximum accuracy and suppression of unwanted side reactions.

### Materials and Methods

**Materials:** H<sub>4</sub> isoenzyme from pig heart, 500 U/mg of protein, was obtained from Applied Science Lab. Inc., State College, Pa. 16801. We purified M<sub>4</sub> isoenzyme from rabbit muscle according to the methods of Pesce et al. (6). Also, a batch of H<sub>4</sub> was purified from fresh pig heart by the method of Reeves and Fimognari (7). NAD<sup>+</sup> and NADH were purchased from Sigma Chemical Co., St. Louis, Mo. 63178; oxoglutarate from Kishida Chem. Co., Tokyo, Japan; L-aspartate and DL-alanine from Aldrich Chem. Co., Milwaukee, Wis. 53233; and all other materials used were of reagent grade.

Division of Applied Biochemistry Laboratory, Korea Institute of Science and Technology, P. O. B. 131, Cheong-Ryang, Seoul, Korea.

Received June 17, 1974; accepted Dec. 2, 1974.

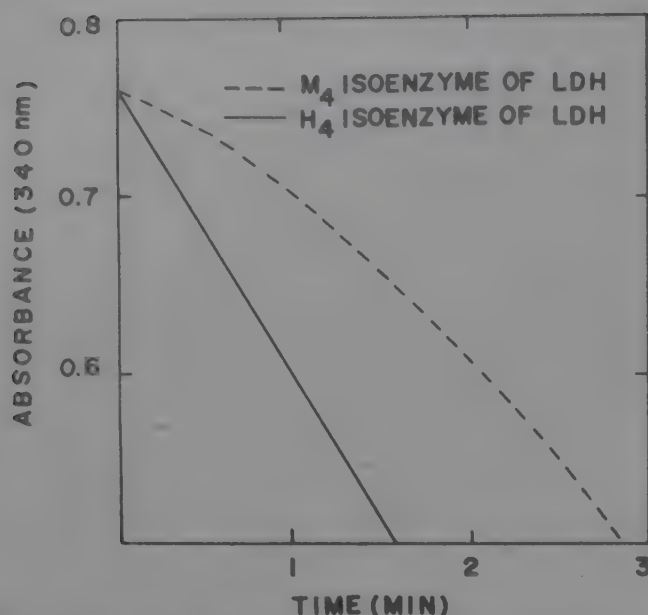


Fig. 1. Comparison of alanine aminotransferase assay with  $H_4$  and  $M_4$  isoenzymes of lactate dehydrogenase

Conditions of reaction: 300 mmol of alanine, 20 mmol of oxoglutarate, 0.122 mmol of NADH, and 50 mmol of tris(hydroxymethyl)aminomethane, pH 8.0, per liter. --- contains 0.6 U of rabbit muscle lactate dehydrogenase ( $M_4$  isoenzyme) and — contains 0.5 U of pig heart lactate dehydrogenase ( $H_4$  isoenzyme). Final volume, 3 ml. Reaction temperature: 30 °C. Reaction initiated by the addition of .35 mU of alanine aminotransferase at zero time

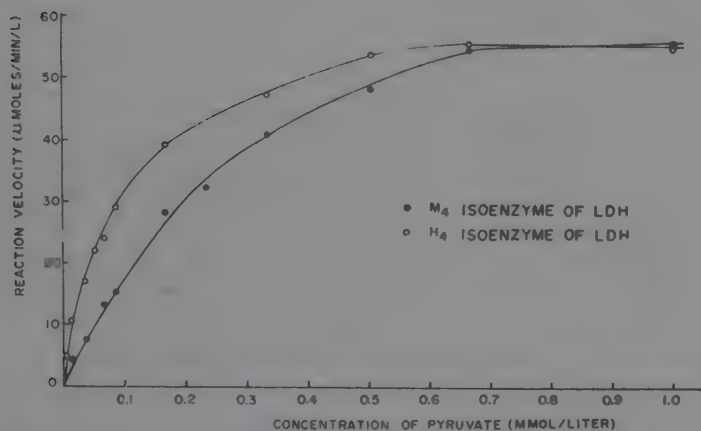


Fig. 2a. Substrate concentration versus rate profile of  $M_4$  and  $H_4$  isoenzymes of lactate dehydrogenase

The reaction mixture was 50 mmol of sodium phosphate (pH 7.5) and 0.12 mmol of NADH per liter, with various concentrations of pyruvate. Reaction started by adding 25 mU of  $H_4$  or  $M_4$ . For further details see "Materials and Methods."

**Determination of lactate dehydrogenase.** Reduction of pyruvate was measured at 340 nm at 30 °C. The reaction volume of 3 ml included, per liter, 1  $\mu$ mol of sodium pyruvate and 0.36  $\mu$ mol of NADH. Buffers used (all in 50 mmol/liter concentration) were sodium acetate (pH 3 to pH 6), sodium phosphate (pH 6.1 to pH 7.5), and tris(hydroxymethyl)aminomethane (pH 7.0 to pH 9.0). The reaction was started by adding enzyme to the reaction mixture.

**Determination of 2-hydroxyglutarate dehydrogenase (EC 1.1.99.2) activity.** Reaction conditions were identical to those used to determine lactate dehydrogenase activity except that 20  $\mu$ mol of oxoglutarate per liter was substituted for 1  $\mu$ mol of pyruvate per liter.

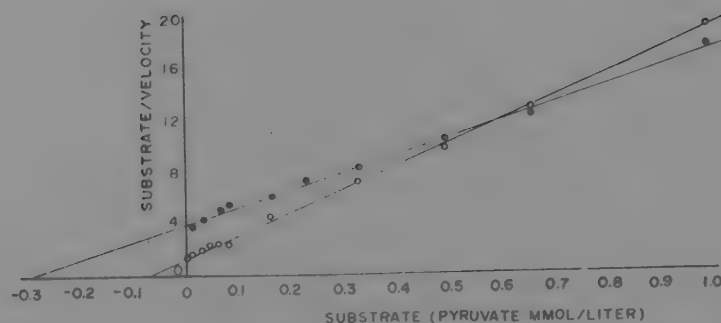


Fig. 2b. Lineweaver-Burke plot from data of Figure 2a

Forty IUB units (U) of  $M_4$  or  $H_4$  was added to the above mixture for the reaction.

**Determination of alanine aminotransferase activity.** Oxidation of NADH was measured at 340 nm. The final reaction volume of 3 ml included, per liter, 900  $\mu$ mol of DL-alanine, 0.36  $\mu$ mol of NADH, 20  $\mu$ mol of oxoglutarate, and 150  $\mu$ mol of tris(hydroxymethyl)aminomethane buffer (pH 8.0).

Enzyme activity was measured with a Cary-14 recording spectrophotometer.

## Results

**Dependence of lag time on form of isoenzyme.** Figure 1 shows the results of using about equal catalytic amounts of indicator isoenzymes to assay the same amount of alanine aminotransferase activity. With use of isoenzyme  $M_4$ , the reaction never quite reached first-order kinetics under the conditions of the experiment, resulting in a much lower estimate of the enzyme's true activity. The converse was true for  $H_4$ . As explained under "Discussion," the kinetics observed depend on the amount of indicator enzymes used.

Figure 2a shows the relation between substrate concentration and rate for the two isoenzymes. Figure 2b shows that while there is almost a fourfold difference in the  $K_m$  values, the  $V_{max}$  values are roughly similar.

**Hydroxyglutarate dehydrogenase activity of lactate dehydrogenase.** Figure 3a shows the effect of pH on the activity of  $H_4$  and  $M_4$ —both isoenzymes have broad pH optima around pH 5. Hydroxyglutarate dehydrogenase activity of the isoenzymes as a percentage of lactate dehydrogenase activity at various pH values is shown in Figure 3b. It is worth noting that in going from pH 7.0 to pH 8.0, which is the pH optimum for the transferase activity, the decrease in hydroxyglutarate dehydrogenase activity is quite significant for  $H_4$ . That the hydroxyglutarate dehydrogenase activity is not attributable to a contaminating enzyme is strongly suggested by the fact that the ratio of hydroxyglutarate dehydrogenase activity to lactate dehydrogenase activity did not change throughout the purification procedure, nor did partial inactivation of the purified enzymes with heat or with the organic solvents ethanol and acetone alter



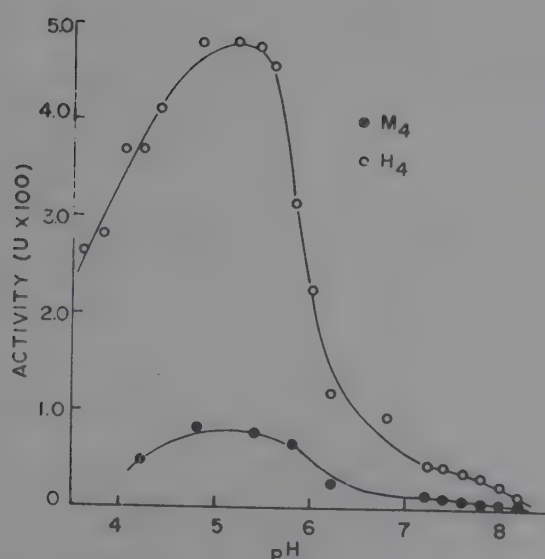


Fig. 3a. pH vs. hydroxyglutarate dehydrogenase activity of  $H_4$  and  $M_4$  isoenzymes of lactate dehydrogenase  
40 U of  $M_4$  or  $H_4$  was added to the standard reaction mixture (see "Materials and Methods") to initiate the reaction

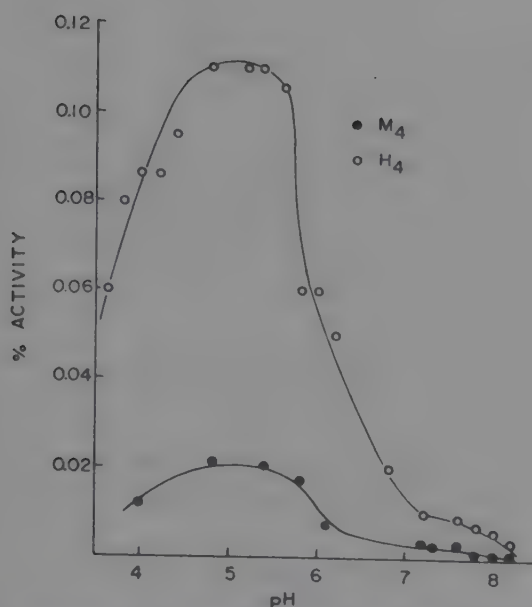


Fig. 3b. Variation of hydroxyglutarate dehydrogenase activity with pH, as a percentage of lactate dehydrogenase activity  
The values of Figure 3a were multiplied by 100 and divided by the lactate dehydrogenase activity obtained at the various pH values for the corresponding samples. For conditions of assay see "Materials and Methods"

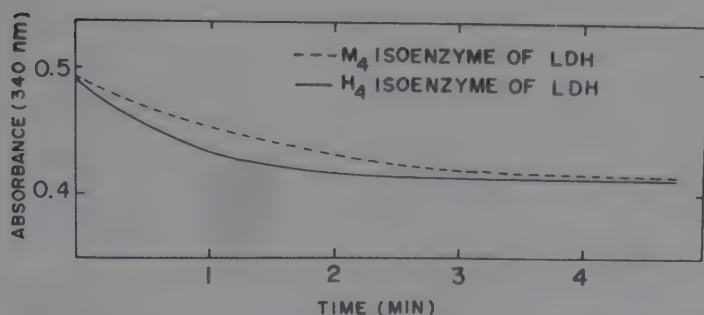


Fig. 4. Comparison of assay for pyruvate with  $H_4$  and  $M_4$  isoenzyme of lactate dehydrogenase

Conditions of reaction: 79  $\mu$ mol of NADH, 50 mmol of sodium phosphate (pH 7.5) per liter. --- contains 0.6 U of rabbit muscle lactate dehydrogenase ( $M_4$  isoenzyme) and — contains 0.6 U of pig heart lactate dehydrogenase ( $H_4$  isoenzyme). Final volume, 3 ml. Reaction temperature, 30 °C. Reaction started by adding 37  $\mu$ mol of pyruvate per liter to the reaction mixture

the ratio of the two dehydrogenase activities. Glutamate dehydrogenase could not be a contaminant in the preparations of lactate dehydrogenase, because varying the concentration of  $NH_3$  up to 0.1 mol/liter had no effect on the observed activity.

*Rate of removal of small amounts of pyruvate.* Figure 4 shows the reduction of small amounts of pyruvate under the catalytic influence of equivalent activities of the two isoenzymes. Under identical conditions  $H_4$  reduces a given amount of pyruvate more rapidly than does an equivalent activity of  $M_4$ .

## Discussion

Coupled enzymatic assays are widely used to determine enzyme activity in serum. In the recommended methods for performing these assays, in most cases, the source and the form of isoenzyme that should be used in the assay are not specified (1-4). One other report specifies the use of lactate dehydrogenase from rabbit muscle but does not explain why that particular lactate dehydrogenase should be used rather than one from some other source (5). Figure 1 clearly shows that at least in the case of alanine aminotransferase activity determinations, the form of isoenzyme significantly affects the results obtained when using similar catalytic amounts of different isoenzymes.

This differential effect could have been calculated strictly on theoretical grounds. In the coupled enzymatic assays of the type  $A \xrightarrow{K_1, \text{Enz. 1}} B \xrightarrow{K_2, \text{Enz. 2}} C$ , the second reaction rate,  $K_2$ , must be sufficiently fast that the product of the first reaction, B, is immediately converted into its succeeding product, C. Bergmeyer calculated that a ratio of  $K_2/K_1 = 10$  will result in a 23% error of estimating  $K_1$ , while a  $K_2/K_1 = 100$  will result in a 4% error (8). Under the actual conditions of the assay, the substrate concentration for the indicator enzyme is necessarily suboptimal. Figure 2a shows that at the low concentrations of pyruvate,  $K_2$  is proportional to the  $K_m$  values of the isoenzymes of the indicator enzymes when the  $V_{\max}$  values are similar. Bergmeyer calculates the ratio of  $K_2/K_1$  to be proportional to the ratio of  $(V_{\max}/K_m)$  for Enz. 2 to  $(V_{\max}/K_m)$  for Enz. 1. A Lineweaver-Burk plot of Figure 2a, as shown in Figure 2b, results in the ratio of  $(V_{\max}/K_m)$  for  $H_4$  to  $(V_{\max}/K_m)$  for  $M_4$  to be about 4. Therefore, it is necessary to use approximately four times the catalytic amount of lactate dehydrogenase activity when  $M_4$  is used instead of  $H_4$ .

Although in this report we compared the effect of  $H_4$  isoenzyme from pig heart and  $M_4$  isoenzyme from rabbit muscle, isoenzymes from other species are available and may be expected to behave differently from the two isoenzymes we examined in this work. The ratios of  $V_{\max}/K_m$  for isoenzymes of other species show greater differences than the difference found between  $H_4$  from pig heart and  $M_4$  from rabbit muscle (6).

Another important consideration in the proper choice of indicator enzyme and optimal assay condi-

tions is the substrate specificity of the isoenzymes. Neglecting this factor can lead to erroneous conclusions. As Figure 4 shows, a determination of alanine aminotransferase activity in a preparation of H<sub>4</sub> at pH 7 will result in an apparent contamination of 0.014% alanine aminotransferase activity, even if it were totally free of such activity. However, if the assay were carried out at pH 8, an apparent contamination of only 0.005% alanine aminotransferase activity will be observed. To illustrate: normally, in the assay of this enzyme activity, 0.2 ml of serum is added to 2.8 ml of an appropriate reaction mixture containing up to 5000 mU of lactate dehydrogenase activity; an apparent contamination of 0.014% alanine aminotransferase activity in this amount of lactate dehydrogenase will result in overstating the transferase activity of the serum by  $5000 \text{ mU} \times 0.014\% \times 1/0.2 \text{ ml}$ , or 3.5 U/liter of serum. Consequently, the substrate specificity of the indicator enzyme can be a determining factor in choosing the final reaction conditions.

Merely adding NADH to serum will cause a measurable decrease in its absorbance at 340 nm, owing to the endogenous lactate dehydrogenase and pyruvate in all serum samples. Hence a pre-incubation period with NADH and serum is required for the accurate determination of all enzyme activities in serum that are linked to pyridine dinucleotides (9). Many manufacturers add high lactate dehydrogenase activity to their premixed reagents in order to shorten the necessary incubation time. As shown in Figure 4, H<sub>4</sub> will reduce endogenous pyruvate faster than will the same catalytic amount of M<sub>4</sub>. Again, this phenomenon is attributable to the lower  $K_m$  of H<sub>4</sub> for pyruvate as compared to M<sub>4</sub>.

A final consideration in the choice of the proper

isoenzyme and source for indicator enzymes is their stability toward potential denaturants encountered during clinical assays. Many studies show that isoenzymes have different stabilities in the presence of different denaturants (10). Eventually it will be worthwhile to study the stability of isoenzymes as indicator enzymes under the actual conditions used in each coupled enzymatic assay system.

## References

1. Wróblewski, F., and La Due, J. S., Serum glutamic pyruvic transaminase in cardiac and hepatic disease. *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* **91**, 569 (1959).
2. Henry, R. J., Chiamori, N., Golub, O. J., and Berkman, S., Revised spectrophotometric methods for the determination of glutamic oxalacetic transaminase, glutamic pyruvic transaminase, and lactic acid dehydrogenase. *Amer. J. Clin. Pathol.* **34**, 381 (1960).
3. The Commission for Enzyme Diagnostics and Standardization: Recommendations of the German Society for Clinical Chemistry. *Z. Klin. Chem. Klin. Biochem.* **10**, 281 (1972).
4. Recommended methods for the determination of five enzymes in blood: The committee on enzymes of the Scandinavian society for clinical chemistry and clinical physiology, second report. *Scand. J. Clin. Lab. Invest. Suppl.* (1973).
5. Wilkinson, J. H., Baron, D. N., Moss, D. W., and Walker, P. G., Standardization of clinical enzyme assay: A reference method for aspartate and alanine transaminases. *J. Clin. Pathol.* **25**, 940 (1972).
6. Pesce, A., McKay, R. H., Stolzenbach, F., et al., The comparative enzymology of lactic dehydrogenase: I. Properties of the crystalline beef and chicken enzymes. *J. Biol. Chem.* **239**, 1573 (1964).
7. Reeves, W. J., Jr., and Fimognari, G. M., An improved procedure for the preparation of crystalline lactic dehydrogenase from hog heart. *J. Biol. Chem.* **238**, 3853 (1963).
8. Bergmeyer, H. U., Standardization of enzyme assay. *Clin. Chem.* **18**, 1305 (1972).
9. Amador, E., and Wacker, E. C., Enzymatic methods used for diagnosis. In *Methods of Biochemical Analysis* **13**, David Glick, Ed. Interscience, New York, N. Y., 1967, pp 281 and 282.
10. Schwert, G. W., and Winer, A. D., Lactate dehydrogenase. In *The Enzymes* **7**, part 6, P. D. Boyer, H. Lardy, and K. Myrback, Eds. Academic Press, New York, N. Y., 1963, pp 132 and 133.



酵素에 의한 天然甘味資源의 開發, 特性 및 利用

韓 文 熙  
韓國科學技術研究所 應用生化學研究室

I. 序 論

甘味料는 食品工程의 重要한 添加劑이며, 食生活의 改善과 國民所得의 增加와 더불어 繼續的으로 그 消費量은 增加하고 있다. 이러한 甘味料 中에서 설탕이 그 優位를 차지하고 있고, 이 雪糖의 消費量은 砂糖수수의 主產地인 古巴를 除外하고는 國民所得이 높은 先進國일수록 크다. 우리나라의 설탕 消費水準은 아직 低位에 머물러 있기는 하나 1965年後부터 急増하고있는 雪糖 生産 및 消費 趨勢는 1973年 現在로 300,000 톤에 達하는 年間 生産高를 내고 있고<sup>(1)</sup> 一人當 年間 설탕消費量은 8.8 kg에 達하고 있다(그림 1). 앞으로 그 需要는

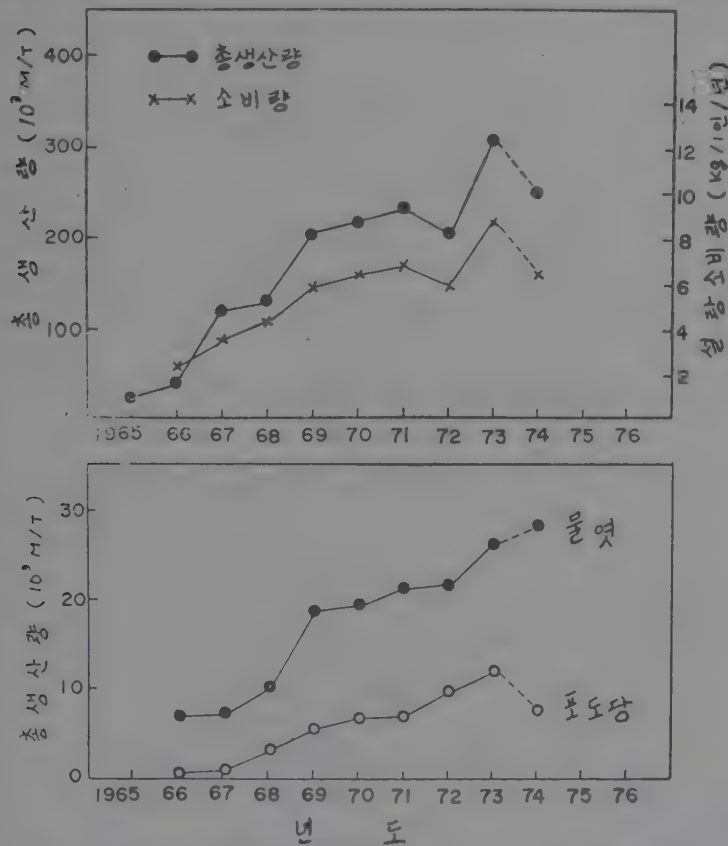


그림 1. 우리나라의 설탕·물엿 및 포도당 생산량의 연도별 추세

더욱 增加되리라 豫想되나 今年에 들어서서 世界的으로 當面하고 있는 原糖價格의 上昇(1974年 11月 現在 原糖 1톤當 1,400弗)에 依한 原糖需給의 難況은 甘味料의 國內需要를 充足치 못하고 있다. 더욱이 우리나라와 같이 原糖生産이 되지않는 나라에서는 앞으로 더 惡化

될 수 있는 原糖需給 事態에 對備하여 새로운 甘味資源의 開發을 서두르지 않으면 아니될 實情이다.

甘味資源은 大體로 두가지로 區分하여 生覺할 수 있다. 하나는 天然甘味資源으로 自然界에 存在하는 有機物로부터 由來된 甘味 物質을 말하며 主로 生合成에 依하여 生成된 것을 抽出精製하여 使用하거나 甘味質의 改良을 爲하여 變形시켜 만든 것을 總稱할 수 있다. 다른 하나는 合成甘味資源으로 人工的 合成으로 만들어진 甘味料를 말하며 이 좋은 例로는 1879년에 合成된 saccharin<sup>(2)</sup>을 들 수 있다. 이 外에도 cyclamate가 있었으나 最近에 밝혀진 發癌性 問題때문에 cyclamate는 食品添加物로 使用이 禁止되어 現在로는 saccharin이 唯一한 合成甘味料로 남아있다. 이러한 合成甘味料는 설탕 代置甘味料로 오래동안 쓰여 왔으며, 實際로 經濟的인 眼目에서 뿐 아니라 甘味の 強化, 甘味質의 改良, 着色 및 醱酵의 防止 등 天然甘味料에서 볼 수 없는 利點이 認定되어 있으나, 反面에 人體健康에 미치는 影響이나 甘味性質에 對한 嗜好性 때문에 實質的으로 消費者使用에 있어서 制限을 받고 있다. 따라서 現在 여러 가지 다른 代置 甘味資源의 開發이 活潑히 進行되고 있으며 特히 天然甘味資源의 意義를 높여 주고 있다.

天然甘味資源을 大體的으로 1) 糖類, 2) 아미노酸類 3) 配糖體類等 세가지로 區分할 수 있다. 말할것도 없이 糖類는 食品工程에 널리 쓰여오든 甘味料이며 蔗糖, 麥芽糖, 葡萄糖 및 果糖은 모두 다 實用性이 높은 甘味料라는 것은 周知하는 事實이다. 이 外에도 果實中에 들어 있는 sorbitol 또는 감자나 옥수수에서 抽出되는 maltitol은 各各 葡萄糖과 麥芽糖의 알코홀 誘導體들로써 이들의 機能的 性質(functional property)를 利用하여 食品 添加物로 쓰고 있다<sup>(3)</sup>.

둘째로 들 수 있는 天然甘味資源은 아미노酸이며 이 中에서 L-glycine, L-alanine, L-serine 등은 約 10% 濃度에서 甘味를 나타내나, Asp-Phe-O-Me과 같은 dipeptide의 誘導體는 설탕 甘味度の 約 150배나 되며 앞으로 實用的 價値가 높은 甘味料이다<sup>(4,5)</sup>. 다음으로는 植物體에서 抽出되는 配糖體들이며 이 中에서 甘草(Licorice)에서 生成되는 glycyrrhizin은 그 比甘味度が 100

~500배나 되며<sup>(6)</sup>, 귤이나 grape fruit 속에 들어 있는  
苦味物質인 naringin 과 같은 flavanone 配糖體로부터 誘  
導된 dihydrochalcone neoberseridoside 類는 그 比甘度  
가 120~6000배나 되며<sup>(7)</sup> 앞으로 研究開發의 價値가 높  
은 有望한 甘味資源이라 할 수 있다.

이러한 여러가지 天然甘味資源 中에서 가장 普遍的  
으로 使用되는 것이 糖類이며 아직까지 特殊目的으로  
쓰이는 以外에는 그 嗜好性이 설탕을 凌駕하는 甘味料  
가 없었다. 그러나 近來에 開發된 異性化糖은 그 甘味  
度나 嗜好性이 설탕과 對等하며 澱粉資源으로부터 經  
濟的으로 量產할 수 있는 甘味糖이기 때문에 앞으로 選  
糖代置 甘味料로 널리 쓰일 것이 豫想된다. 特히 無甘  
味の 澱粉質이나 纖維素 資源으로부터 酵素를 利用하  
여 糖類中에서 가장 甘度가 높은 果糖(표 1)<sup>(8)</sup>에 이르  
기까지 經濟的으로 開發生産할 수 있다는 것은 興味있

표 1. 감미료로 쓰이는 당류와 감미도(서당 100)

당 류	구 조	당 도
Sucrose (서 당)		100
Maltose (맥아당)		33
Glucose (포도당)		74
Fructose (과 당)		170

는 事實이다. 澱粉源으로부터 段階的인 酵素處理로 얻  
을 수 있는 中間 및 最終產物은 말토덱스트린(maltod-  
extrin), 葡萄糖, 異性化糖, 그리고 果糖 等이며 이런  
物質들은 그 物理化學的 特性과 甘味度가 달라서 食品  
添加劑로 그 用度가 多樣하다. 이 자리에서는 amylase

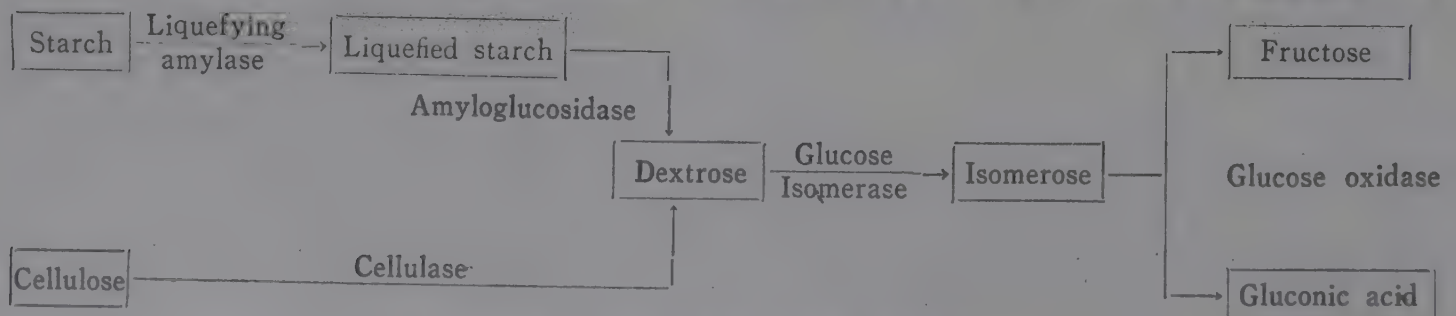


그림 2. 효소에 의한 탄수화물 감미료 생산공정도

에 依한 澱粉의 糖化工程 및 glucose isomerase 에 依한  
葡萄糖의 異性化(isomerization)過程에 對해서 記述하고  
이러한 工程에서 生産되는 maltodextrin, 葡萄糖 및 異  
性化糖의 機能的 特性과 用途에 對하여 重點的으로 詳  
述하고자 한다.

## II. 澱粉糖化 및 葡萄糖 異性化 酵素

麥芽를 使用하여 澱粉을 糖化하여 麥芽糖을 製造하  
는 工程은 오래전부터 써오던 技術이며, 이것은 麥芽속  
에 들어있는  $\alpha$ - 및  $\beta$ -amylase 의 作用에 依한 것임은  
잘 알려진 事實이다. 이러한 酵素資源은 應用微生物의  
開發研究과 더불어 微生物 酵素의 産業的 利用度가 漸  
増하고 있고, 特히 澱粉의 糖化工程에 奇與한바 크다.  
더욱이 glucose isomerase 의 發見은 低甘味の 葡萄糖으  
로부터 甘味度가 높은 異性化糖을 生産하는데 成功하  
여<sup>(9,10,11)</sup> 一連의 酵素作用을 通하여 澱粉으로부터 選  
糖代置 甘味料를 生産할 수 있게 되었다는 것은 近代 酵  
素工業의 劃期的인 轉換點이라 아니 할 수 없다.

그림 2에서 보는 바와같이 여러가지 澱粉資源으로부

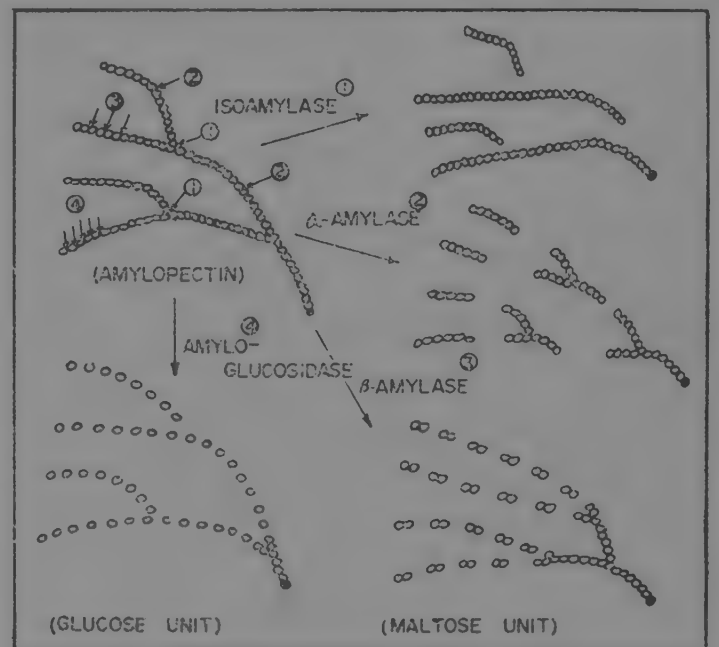


그림 3. 아미라제의 작용기구

더 얻어진 澱粉을 蒸煮하여 糊化시킨 後에 Bacillus  
에서 生成되는 耐熱性  $\alpha$ -amylase 로 加水分解시키면  
液化澱粉을 얻을 수 있고, 이러한 液化澱粉을 다시



Aspergillus 와 같은 곰팡이에서 生成되는  $\alpha$ -amylase 로 分解 시키면 糖度가 낮은 maltodextrin 液을 얻을 수 있다. 한편 液化澱粉을 Rhizopus 나 Aspergillus 에서 生成되는 糖化酵素인 amyloglucosidase 를 作用시키면 95 % 以上の, 還元糖을 얻을 수 있고 이것을 濃縮精製하여 葡萄糖을 生産하게 된다<sup>(12,13)</sup>. 이러한 葡萄糖을 原料로 하여 Streptomyces sp. 에서 生成되는 glucose isomerase 를 作用시키면 葡萄糖을 50%까지 果糖으로 異性化시켜서 高濃度 果糖시럽을 얻을 수 있다. 이러한 異性化糖 液糖은 葡萄糖과 果糖이 約 半半 섞인 混合液으로 이것을 glucose oxidase 로 酸化시키면 葡萄糖만이 gluconic acid 로 轉還된다. 따라서 이 混合液을 分離精製시키면 gluconic acid 와 果糖을 同時に 얻을 수 있는 工程이 된다.

### 1. Amylase 의 種類와 特性

Amylase 는 澱粉을 加水分解하여 dextrin 을 비롯하여 여러 段階의 寡糖類로부터 單糖類인 葡萄糖까지 生成하는 酵素를 總稱하며, 一般的으로 細胞外 酵素로 알려져 있다. 産業적으로 많이쓰이는 amylase 는 細菌性 및 곰팡이 amylase(澱粉液化酵素), amyloglucosidase (糖化酵素),  $\beta$ -amylase, 및 isoamylase 等이며<sup>(13,14,15)</sup> 여러가지 種類의 澱粉糖 生産에 없어서는 아니될 酵素들이다. 이러한 여러가지 種類의 amylase 作用機構에 對해서 그림 3에 圖示하였다.

$\alpha$ -Amylase 는 endoamylase 로 알려져 있고 澱粉의 連鎖結合을 하고 있는  $\alpha(1,4)$ 結合을 加水分解하며, 澱粉의 構成成分의 하나인 amylopectin 의 枝狀構造를 만들어 주는  $\alpha(1,6)$ 結合을 分解하지 않는 것이 特徵이다. 따라서 이 酵素의 特性은 糊化澱粉의 粘性을 빨리 低下시켜 주며, 어느 程度의 還元基를 遊離시켜 줌으로써 分子量이 다른 dextrin 을 生成하는 것이다. 이러한  $\alpha$ -amylase 는 麥芽, Bacillus 와 같은 細菌 및 Aspergillus 와 같은 곰팡이類에서 生成되며, 一般的으로 麥芽 또는 곰팡이  $\alpha$ -amylase 는 耐熱性이 낮아

서 70~80°C 되는 高溫에서는 不活性化된다. 反面에 細菌性  $\alpha$ -amylase 는 耐熱性이 强하여 80°~90°C 되는 高溫에서 糊化澱粉을 빨리 液化시키는 工程에 利用되고 있다. 이러한 液化酵素를 耐熱性 amylase 라하며 Bacillus subtilis 나 Bacillus stearothermophilus 等に 依하여 生成된다<sup>(16)</sup>.

Amyloglucosidase 와  $\beta$ -amylase 는 exoamylase 이며 amylose 나 amylopectin 의, 非還元基의 末端部分의 結合을 加水分解한다. 이中에서 amyloglucosidase 는  $\alpha(1,4)$ 結合을 非還元 末端部부터 葡萄糖을 하나 하나 分解生成하며,  $\beta$ -amylase 는 末端部에서 이 結合을 하나 걸러서 分解하여 麥芽糖을 最終產物로 만들어 내는 酵素이다<sup>(17)</sup>. Exoamylase 는 一般的으로 amylopectin 의  $\alpha(1,6)$ 結合을 形成하는 枝狀部에서 그 酵素作用이 靜止되기 때문에 高分子인 " $\beta$ -limit dextrin"을 生成한다. 따라서  $\beta$ -amylase 나 amyloglucosidase 는 澱粉의 粘性降下度는 弱하지만 還元糖 生成速度는 빠른것이 特徵이다. 近來에 와서는 Aspergillus 나 Rhizopus 類의 곰팡이에서 生成되는 amyloglucosidase 는  $\alpha(1,4)$ 와  $\alpha(1,6)$ 結合을 다 分解시키는 能力이 있기 때문에 還元糖 生成率이 높은 糖化酵素로 알려져 있고 實際로 葡萄糖 生産工程에 널리 利用되고 있다.

Amylase 中에서  $\alpha(1,6)$ 結合 만을 加水分解하여 直線型 澱粉分子인 amylose 를 生成하는 酵素를 isoamylase 라 하며 Aerobacter aerogenes, E. Coli 또는 酵母 등에서 生成된다<sup>(18)</sup>. 液化澱粉을 isoamylase 로 處理한 後에  $\beta$ -amylase 를 作用시키면 麥芽糖의 收率을 높일 수 있으며, 따라서 純粹 麥芽糖 生産工程에 利用되고 있는 酵素糖化法이다.

이러한 amylase 類들의 特性을 表 2에 要約하였으며, 그림 4는 여러가지 amylase 를 利用하여 澱粉으로부터 各其 糖度가 다르며 組成成分이 다른 甘味製品의 工程過程을 圖示한 것이다.

### 2. Glucose isomerase

표 2. 아미라제 효소의 특성

	$\alpha$ -amylase	$\beta$ -amylase	Amyloglucosidase
(1) Hydrolyse $\alpha$ -1,4 glucosidic bonds	Yes	Yes	Yes
(2) Hydrolyse $\alpha$ -1,6 glucosidic bonds	No	No	Yes
(3) Ability to by-pass $\alpha$ -1,6 branch points	Yes	No	Bonds Cleaved
(4) Configuration of C <sub>1</sub> of product	$\alpha$	$\beta$	$\beta$
(5) Mechanism of substrate attack	endo	exo	exo
(6) Viscosity reduction	Fast	Slow	Slow
(7) Production of reducing sugars	Slow	Fast	Fast
(8) Disappearance of iodine staining power	Fast	Slow	Slow

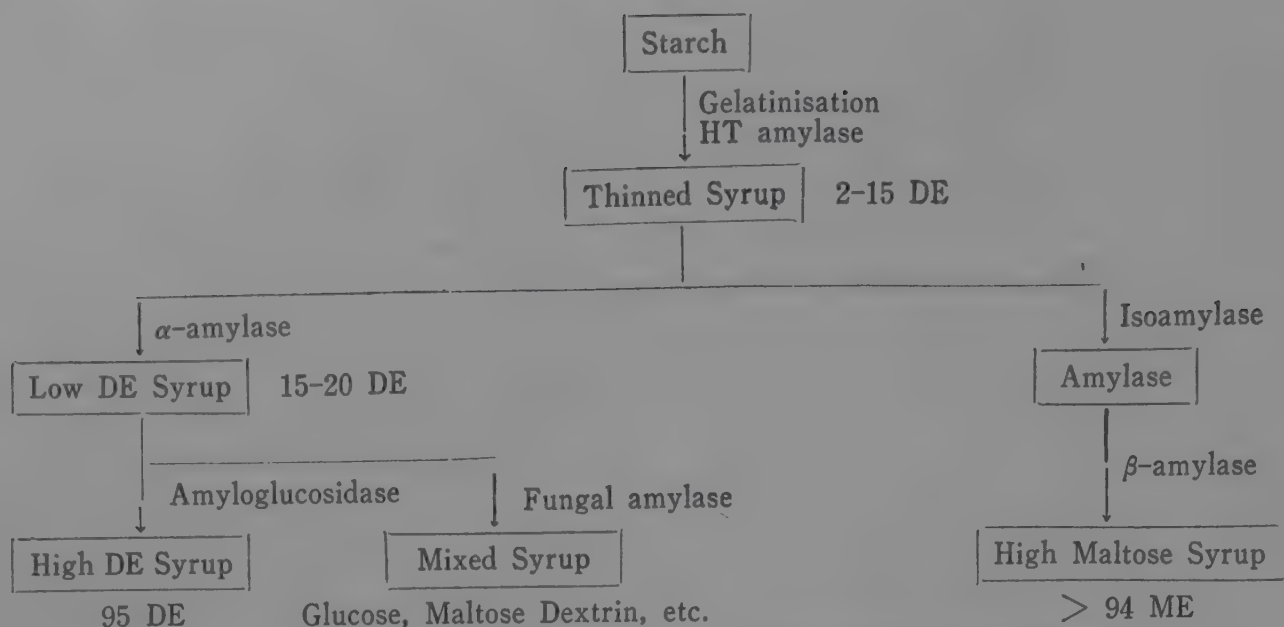


그림 4. 전분의 아미라제 효소에 의한 감미제품의 공정과정

Glucose isomerase의 原名은 xylose isomerase로 1957년에 Marshall<sup>(19)</sup>에 의하여 처음으로 葡萄糖을 異性化시킬수 있다는 事實을 알게된 以來 그 産業的 價値가 認定되고 많은 研究가 繼續되었다. 이러한 glucose isomerase는 D-xylose, D-glucose, 및 D-ribose와 같은 aldose를 各其의 異性體인 D-xylulose, D-fructose 및 D-ribulose와 같은 ketose로 轉還시킨다. 이 中에서 産業的 價値가 있는 反應은 甘味度가 낮은 葡萄糖을 甘味度가 높은 果糖으로 異性化시키는 過程이며 오늘날 설탕 代置 甘味料인 異性化糖의 産業化에 이르는 것이다<sup>(9,10,11)</sup>.

Glucose isomerase는 여러가지 微生物, 말하자면 *Aerobacter cloacae*<sup>(20)</sup>, *Escherichia intermedia*<sup>(21)</sup>, *Aerobacter aerogenes*<sup>(22)</sup>, *Pseudomonas hydrophilia*<sup>(19)</sup>, *Lactobacillus frevis*<sup>(23)</sup>, *Lactobacillus fermenti*<sup>(24)</sup>, *Bacillus megatherium*<sup>(25)</sup>과 같은 細菌과 *Streptomyces phaeochromogenes*<sup>(26)</sup>, *Streptomyces sp.*<sup>(27)</sup>, *Streptomyces bobiliac*<sup>(28)</sup>, *Streptomyces olivochromogenes*<sup>(10)</sup> 등과 같은 放線菌 類에서 生成되며, 이들의 大部分이 xylose나 xylose 含有物質을 炭水化物源으로 使用하는 微生物들이다. 이 中에서 實際로 異性化糖 生産에 實用化되고 있는 菌株는 *Streptomyces*에 屬하는 것들이다.

Glucose isomerase는 細胞內 酵素이기 때문에 菌體全體를 酵素源으로 볼 수 있으며, 葡萄糖의 濃度가 높은 50%溶液에도 作用할 수 있다. 高濃度 葡萄糖 溶液에서는 滲透壓에 의하여 細胞內 酵素가 溶出되어 糖液을 混濁시키는 것이 問題가되나 이런 點은 앞으로 不溶性 酵素의 利用으로 解決될 수 있는 問題이다. Glucose isomerase의 異性化率은 45~50%이며 完全히 異性化된 葡萄糖 液糖은 그 組成成分이 설탕을 轉化시켜서 얻는 轉化糖과 같다<sup>(10)</sup>(그림 5). 따라서 異性化糖의 甘味

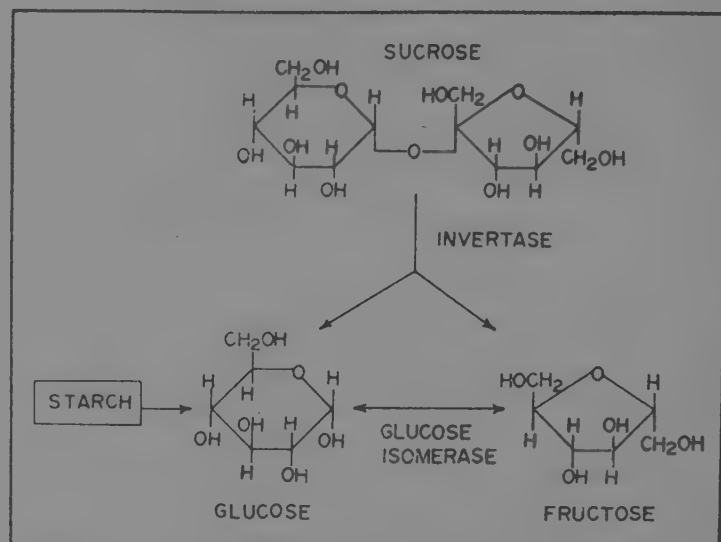


그림 5. 이성화당 및 전화당의 생성과정

度 및 特性은 轉化糖과 對等하기 때문에 설탕 代置 甘味料로 그 重要性을 認定받고 있으며, 특히 異性化糖은 澱粉으로부터 生産할 수 있기때문에 설탕資源이 不足한 現時에 있어서 그 經濟性을 높이 評價하고 있다.

*Streptomyces sp.*에서 生成되는 glucose isomerase는 一般的으로 反應液에  $Mg^{++}$ 과  $Co^{++}$ 가 要求되며 그 最適濃度는  $10^{-2}M$   $Mg^{++}$ 와  $10^{-3}M$   $Co^{++}$ 이다. 最適 pH는 7.5~8.5사이에 있으며 最適溫度는  $60^{\circ}C$  程度이다.

### III. Maltodextrin의 特性과 用途

Maltodextrin은 鹽酸 또는 蓷酸에 의한 酸加水分解法이나 amylase에 의한 酵素加水分解法으로 製造된다. 過去에 많이 쓰여오던 酸加水分解法은 糖組成이 單調하며 精製工程이 번잡하여 近來에 와서는 α-amylase를 쓰는 酵素法이 널리 使用되고 있다. 이 酵素加水分解法은 酵素의 處理方法이나 條件을 調節하여 寡糖類의 組成이 多樣的한 maltodextrin의 生産이 可能하게되어 實



際로 製菓, 製빵, 켄디製造 등에 많이 使用되고 있다. 특히 maltodextrin은 從來의 澱粉末이나 葡萄糖에 比해서 吸濕性이 낮으며 粘着性이 높고, 無色, 無甘味하여 美國, 日本 等地에서 食品工程에 널리 使用되고 있는 澱粉糖源의 하나이다.<sup>(20)</sup> 우리나라에서도 “물엿”으로 年間 約 3萬屯가량 生産되고 그 大部分이 製菓用으로 利用되고 있다<sup>(1)</sup>.

$\alpha$ -Amylase 作用에 의하여 生成된 低糖化 液糖 또는 maltodextrin(DE 10~20)은 그 組成成分의 70~80%가 六糖類 以上の dextrin이며 葡萄糖 含量은 겨우 1% 未滿이된다<sup>(20)</sup>. 이러한 maltodextrin은 糖化程度에 따라 그

표 3. Maltodextrin의 당화정도에 따른 물리학적 성질

	DE 10	DE 15	DE 20
Bodying Effect	←	←	←
Browning Reaction	←	←	→
Adhesion	←	←	←
Foam Stability	←	←	←
Osmotic Pressure	←	←	→
Hygroscopicity	←	←	→
Viscosity	←	←	←
Solubility	←	←	→
Sweetness	←	←	→
Prevention of Crystallization	←	←	←

物理化學的 性質의 變化를 볼 수 있으며(표 3) 이러한 機能的 特性이 다른 maltodextrin 製品은 添加食品의 特殊性에 맞추어 選擇 使用할 수 있는 長點이 있다. Maltodextrin의 一般的인 性質을 利用한 食料製品의 用途는 다음과 같다.

1) 甘味 및 嗅臭 : Maltodextrin은 無色, 無臭, 無甘味한 液糖이며 澱粉냄새가 없고, 다른 甘味料와 섞어 볼때에 다른 性質의 變化가 없이 甘味만을 내려주고, 더욱이 다른 香料의 맛이나 냄새를 低下시키지 않는 特性을 가지고 있다. 이러한 機能的 特性은 cake mix, icing mix에 넣었을 때에 食品組織의 變化없이 甘味만을 調節할 수 있다.

2) 固結性 : Maltodextrin은 쉽게 굳어지지 않는 長點이 있어 여러가지 食品의 shelf-life를 길게 해주며, 특히 cake mix, soup mix, sauce mix 또는 香料의 carrier로 널리 쓰인다.

3) 溶解性 : Maltodextrin은 水溶性이 높고 透明한 溶液을 만들기 때문에 instant drink mix에 添加物로 使用된다. 이때에 maltodextrin은 粘度를 높여줌이 없이 固型物 含有量을 높여주는 長點이 있다.

4) 容積量 : Maltodextrin은 固型 含有量이 높고 容積量이 커서 溶液狀態에서 觸感을 좋게 해주는 特性이 있어서 soup, 飲料, sauce mix에 使用할 때에 觸感, 組織性을 調節해주고 固型物의 含量을 높여준다.

5) 其他 : 이외에도 maltodextrin은 褐變反應을 低下시키며, whip cream에 添加했을 때에 거품의 安定度를 높여주는 등의 役割을 한다.

IV. 葡萄糖 液糖의 用途

Maltodextrin 溶液에 糖化酵素인 amyloglucosidase를 作用시키면 甘度가 增加된 葡萄糖 液糖을 얻을 수 있다. 이러한 液糖속에는 麥芽糖이나 dextrin이 含有되어 있으나, DE 95 以上으로 糖化된 葡萄糖溶液은 거의 純粹하며 精製 結晶하면 粉末精製, 含水結晶, 그리고 無水結晶 葡萄糖 等 여러가지 狀態의 葡萄糖 製品을 얻을 수 있다<sup>(12)</sup>. 이러한 여러가지 葡萄糖 製品은 目的에 따라 쓰이는 方途가 다르겠으나 食品工程에 쓰이는 葡萄糖 液糖의 用途는 그 機能的 性質에 따라 多樣하다<sup>(12,30)</sup>.

葡萄糖 液糖은 maltodextrin에 比해 甘味度가 높고, 無色, 無臭, 透明한 물엿의 一種이다. 말할것도 없이 還元糖 生成率을 높일수록 甘味度 및 吸濕性은 增加하나 粘度는 低下된다. 還元糖 生成率이 100%인 境遇에 比甘味는 75%에 達하나(그림 6) 高濃度 葡萄糖 溶液은 結晶化가 잘 되기때문에 貯藏이나 取扱上 困難한 點이 많다. 그러나 酵素作用 條件을 適當히 調節하여 葡萄糖 麥과 芽糖의 比率를 맞추어 주면 吸濕性이 높고 結晶化

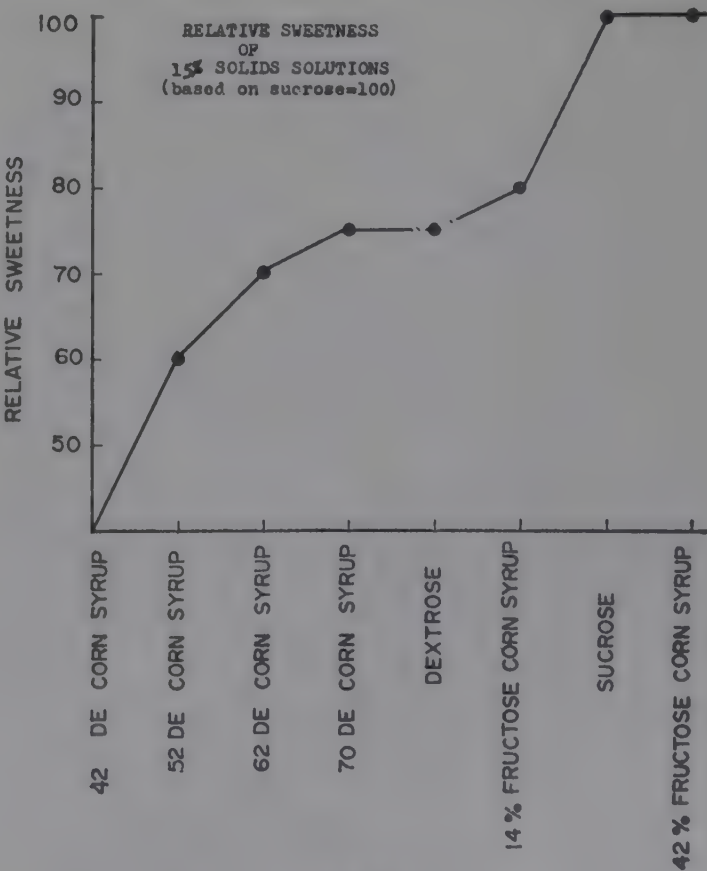


그림 6. 각종액당의 비감미도

되지않는 甘味液糖을 만들 수 있다. 近來에 와서는 酵素工程 技術의 發達과 더불어 高濃度 麥芽糖과 葡萄糖을 別途로 生産할 수 있게 되었으며(그림 4參照), 이 두 糖源을 써서 混合比를 任意로 調節하여 여러가지 液糖製品을 製造할 수 있으며 實際로 製菓, 製빵, 통조림, 캔디 및 잼 製造工程에 使用하고 있다. 아래에 葡萄糖 液糖의 機能的 性質을 利用한 用途를 記述하였다.

1) 製菓 및 製빵 : 63 DE 液糖을 使用하여 설탕을 代置시킬때 빵 및 菓子製品에 줄수 있는 影響은 i) 液糖에 依한 吸濕性으로 製品이 굳거나 乾燥하는 것을 防止해 주며, ii) 液糖에 含有된 葡萄糖 및 麥芽糖은 醱酵性이 높은 基質이기 때문에 短時間內에 醱酵을 시키거나 低溫醱酵에 効能이 있으며, iii) 이러한 液糖은 쉽게 caramel化하기 때문에 빵을 구울때 빵겉질 色을 좋게 해준다.

2) Candy 製菓 : Candy 製造에서 가장 問題視되는 것이 설탕의 結晶化이며, 이것은 葡萄糖 液糖을 설탕과 섞어 씀으로써 簡單히 解決할 수 있다. 설탕을 끓여서 녹힌 後에 식히면 굳어지는데 이때에 水分含量은 2% 未滿이며 설탕은 유리같은 超冷却狀態의 溶液이 된다. 이러한 固型설탕은 차차 表面에 濕氣를 吸收하여 녹으면서 結晶體를 形成한다. 한편 설탕溶液을 끓일때에 설탕이 分解하여 還元糖을 生成한다. 이 還元糖의 生成率은 溫度和 時間에 比例해서 增加하며, 이러한 還元糖은 설탕이 結晶되는 것을 防止해 준다. 그러나 이 還元糖 生成量이 너무 많으면 도리어 吸濕性이 높아져서 液化狀態가 되기 쉽다.

이러한 설탕 溶液을 끓일 때에 葡萄糖 液糖(DE 42)를 適當히 섞으면 反應液 속에 葡萄糖 含量이 높아 還元糖 生成反應速度가 遲延되어 還元糖 含有量을 調節할 수 있다. 葡萄糖 液糖은 설탕의 結晶防止 目的뿐 만 아니라 固體含量을 增加시켜 주고 입속의 觸感을 좋게해 주기 때문에 實際로 taffee 製造에 많이 쓰인다. Fudge나 fondant와 같은데에 섞어보면 粒子狀態의 거치른 觸感을 없애주며 澱粉젤리나 껌-도로프스(gum-drops)와 같은 캔디에는 澱粉을 함께 섞어서 適當한 固體含量, 彈力性 및 觸感을 調節해 준다.

3) 잼 및 젤리 : 잼과 젤리 製造工程에서 葡萄糖 液糖을 添加使用하는 理由는 다음과 같은 여러가지 機能的 特性을 利用한 것이다. i) 粘度調節, ii) 滲透壓 增加, iii) 설탕의 結晶化 防止, iv) 맛의 調節, v) 固體含量 調節, vi) 겉모양을 良好하게 해주는 것 등이다.

이 중에서 葡萄糖의 重要한 役割은 설탕을 代置해서 甘味를 調節해 주고 同時에 滲透壓의 增加效果를 얻어 微生物 生長을 防止시켜 주는 것이기 때문에 保存劑로

쓰이고 있다. 63 DE 葡萄糖液糖은 貯藏時에 생기는 설탕의 結晶化를 防止시키는 役割을 하며, 葡萄糖은 甘味が 설탕보다 낮기때문에 잼이나 젤리에 添加했을 때에 다른 맛이나 香氣를 變化시키지 않는 特徵이 있다.

4) 통조림 : 통조림 製造工程에 있어서 留意해야 할 點은 原來의 新鮮한 맛을 維持하는 것이다. 葡萄糖 液糖의 使用은 i) 固形物 含量을 調節해 주고, ii) 甘味度의 均衡을 잡아주며, iii) 滲透壓을 높혀주어 保存劑役割을 해준다. 34 DE 液糖은 甘味도가 낮아 野菜통조림에 많이 쓰이며 63 DE 液糖은 果實통조림 製造에 씀으로써 糖分이 빨리 잘 透過하는 役割을 해 준다.

5) 幼兒食品 : 葡萄糖은 直接 吸收되어 에너지源으로 쓰일 수 있기때문에 肝臟炎 患者를 爲한 特殊食品이나 幼兒食品에 添加 使用한다. 葡萄糖 液糖은 炭水化合物에서 얻을 수 있는 高價의 營養劑로서 簡易食品의 添加物로서도 훌륭하다.

6) 아이스크림 : 葡萄糖 液糖은 아이스크림 製造에 있어서 설탕代置 甘味料로만 쓰여오든 것이 近來에 와서는 그 機能的 性質을 利用하여 아이스크림 製造에 添加한다. i) 葡萄糖 液糖의 添加는 아이스크림의 溶解性을 良好하게 해주며, ii) 低溫에서 잘 생기는 설탕의 結晶化를 防止해 주고, iii) 氷點降下度を 調節해 주며 iv) 口腔內 觸感을 좋게 해 주고, v) 均衡된 甘味度を 調節해 주는 役割을 한다.

이 외에도 葡萄糖 粉末은 쥬스粉末 등에 使用하고 또 간장이나 釀造工程에 醱酵補助物로 使用되는 등 食品工程에 널리 利用된다. 葡萄糖 液糖은 그 機能的 特性이 多樣하여 食品工程에 各其 特殊 目的으로 쓸 수 있기 때문에 그 用途도 多樣하다. 다만 問題가 되는것은 甘味도가 낮다는 것이나 이 問題는 異性化糖의 生産으로 解決을 보게 되었다.

## V. 異性化糖의 特性 및 用途

異性化糖은 설탕을 轉化시켜 만든 轉化糖과 同一한 成分을 갖고 있어(그림 5) 그 甘味도가 높을뿐 아니라 그 맛은 果糖이 많이 들어있는 關係로 꿀맛과 비슷하며 葡萄糖의 未備한 點을 補強할 수 있는 性質을 가지고 있다. 그 特性으로 보면, 吸濕性, 結晶防止度 및 溶解度가 높으며 粘度가 낮아 運搬等 取及하기가 便利한 經濟性이 높은 液糖의 甘味料이다. 표 4에서 現在 美國, 日本 等地에서 生産되고 있는 異性化糖의 性質에 對하여 比較해 보았다<sup>(9,10,31)</sup>.

1) 甘味度 및 甘味の 性質 : 異性化糖의 甘味도는 15%溶液에서 설탕과 對等하며 그 濃도가 높으면 '도리어 그 甘도가 설탕보다도 높은 것이 特徵이다. 이러한 異



표 4. 이성화 액당의 분석치 비교

회사명 제품명	일본參松공업		Clinton Corn Pr- ocessing Co.	CPC Intern- ational
	San Fruct-O	San Fruct-F	Isomer- ose100	
성 분				
Solids	75%	75%	71%	71%
Moisture	25	25	29	29
Ash	0.01	0.01	0.05	0.05
pH	4.0-4.5	4.0-4.5	4.3	4.3
Monosaccharides	87	96	92	98
Dextrose	47	52	50	53
Fructose	40	44	42	45
Oligosaccharides	13	4	8	2
감 미 도 (15%설탕과비교)	거의동등	동 등	동 등	동 등

性化糖의 甘度는 異性化率을 調節하여 葡萄糖과 果糖의 倍合率을 달리할 수 있고 이에따라 甘度も 人爲的으로 調節하여 製品을 만들 수 있다.

異性化糖 甘味の 性質도 果糖과 葡萄糖의 中間이 되는 깨끗한 맛을 준다. 異性化糖의 꿀맛과 비슷한 淸涼한 甘味는 앞으로 淸涼飲料水에 많이 쓰이게 될 것이다. 異性化糖의 甘味는 설탕보다도 더 감칠 맛이 있고 뒷맛이 깨끗하여 消費者의 嗜好性을 높일 수 있는 좋은 甘味料이다.

3) 吸濕性: 果糖은 吸濕性이 높아서 空氣中에서 乾燥되는 것을 防止해 준다. 따라서 結晶體를 만들기 困難하나, 異性化糖을 製菓 및 製빵工程에 使用하면 製品의 乾燥를 防止해 주고 新鮮度를 오래 保存해 준다.

3) 結晶化 抑制作用: 異性化糖도 역시 설탕의 結晶化를 防止해준다. 結晶體가 생기더라도 아주 微細한 것이 되며, 粘度가 올라가도 굳어지지 않기때문에 아이스크림, 크림, fudge, fondant, marshmallow 등에 많이 쓰일 수 있는 좋은 特性을 가지고 있다.

4) 溶解度 및 滲透性: 異性化糖은 常溫에서 설탕이나 葡萄糖보다도 溶解度가 높으며 滲透性이 높아서 高濃度 液糖(71%<)에서는 微生物이 자라지 못하여 腐敗할 念慮가 없이 安定하게 오래동안 保存할 수 있다. 異性化糖의 이러한 性質은 잼이나 통조림의 保存劑로 쓰일 수 있고, 다른 여러가지 長期間 貯藏을 要하는 食品製造에 쓰인다.

5) 其他: 異性化糖은 結晶體를 形成하기 어렵기 때문에 高濃度에서도 比較的 粘度가 낮은 溶液狀態로 存在한다. 特히 40°C 以上에서는 流動性이 높아서 펌프로 輸送하기가 쉽고 取扱하기가 便利하다. 다만 問題點은 高溫에서는 果糖이 分解되어 褐變하기 쉽기때문에 液糖의 色調를 低下시킬 수 있다. 따라서 異性化糖의 取扱

時에는 溫度調節에 各별한 注意를 要하고 있다.

## VI. 結 言

Amylase 를 使用하여 澱粉資源으로부터 maltodextrin 및 葡萄糖 液糖에 이르기까지 段階的으로 甘味度와 機能의 特性이 다른 甘味料를 生産할 수 있으며, 多方面으로 食品工程에 添加劑로 利用되고 있다. 近來에 와서 開發된 glucose isomerase 의 産業的 利用은 甘味도가 설탕에 비해 떨어지는 葡萄糖을 異性化시켜 果糖을 生成함으로써 甘味度を 설탕과 對等하게 높일 수 있게 되어 앞으로 설탕 代置甘味料로 쓰일 수 있는 經典的인 甘味資源임을 強調하고자 한다. 따라서 澱粉資源으로부터 얻을 수 있는 炭水化物 甘味料는 비단 機能의 特性뿐만 아니라 甘味度도 各層인 甘味製品이며, 이러한 甘味料는 甘味源으로만 볼 것이 아니라 適切한 機能의 特性을 찾아서 食品工程에 利用하는 것이 重要하다. 甘味料 利用의 科學化는 食料製品의 經濟的 收益을 얻을 뿐 아니라 製品의 品質向上에도 寄與하는바 크리라 生覺한다.

우리나라에 있어서의 澱粉糖 産業은 아직 그 規模가 작으며, 물엿 및 葡萄糖 生産量은 各各 年間 約 30,000 屯과 15,000屯未滿이며<sup>(1)</sup> 그 生産工程도 改良해 나갈바 적지 않다. 原糖 需給의 難況과 더부러 廉價의 澱粉糖 및 異性化糖의 開發生産이 時急하며 이런 甘味源 生産工場의 大規模化로 經濟的 量産을 서둘러야 될 줄 生覺한다. 優先的으로 所要의 酵素生産에 對한 開發研究가 앞서야 하며, 이어서 澱粉으로부터 異性化糖에 이르기까지 段階的 酵素處理工程의 確立과 새로운 工程의 開發研究가 이루어져야 하겠다. 나아가서 보다 더 經濟的 甘味料의 生産과 生産工程의 能率化를 爲하여 澱粉糖化 및 異性化 工程의 連續化가 必然的이며, 이에 所要되는 不溶性 酵素의 生産工程도 研究되어야 한다.

## 參 考 文 獻

- 1) 韓國의 産業, 韓國銀行 (1971), p. 59.
- 2) C. Fahlberg and I. Remsen, *Ber.* 12, 469 (1879).
- 3) 小田恒郎·田中潔·阿部公昭, 食品工業 6, 47 (1974).
- 4) 福江紀彦, 食品工業 3, 12 (1971).
- 5) R.H. Mazur, J.M. Schlatter, and A.H. Goldkamp, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 2684 (1969).
- 6) 橘 朗, 食品工業 3下, 53 (1971).
- 7) 岡田茂孝, 化學と生物 11, 712 (1973).
- 8) L.F. Green, In "Sweetness and Sweeteners" ed. by G.G. Brich, L.F. Green, and C.B. Coulson, Appl. Sci. Pub., LTD, London, 1971, p. 7.

- 9) E.K. Wardip, *Food Tech* 25, 47 (1971).
- 10) E.R. Kooi and R.J. Smith, *Food Tech.* 26, 57 (1972).
- 11) Y. Takasaki, Y. Kosugi, and A. Kanbayashi, "Ferment. Adv.," Acad. Press, New York, 1969, p. 561.
- 12) S. Suzuki, *J. Japan Soc. Starch Sci.* 17, 155 (1969).
- 13) 福本壽一郎, 化學と生物 10, 149 (1972).
- 14) W.W. Windish and N.S. Mhatre, *Adv. Appl. Microbiol.* 7, 273 (1967).
- 15) 一島英治, 日本醱酵協會誌 29, 107 (1971).
- 16) W.M. Fogarty, P.J. Griffin, and A.M. Joyce, *Proc. Biochem.* 9 (8), 11 (1974).
- 17) 新家龍, 化學と生物 10, 426 (1972).
- 17) 小林恒夫, 日本醱酵協會誌 29, 466 (1971).
- 19) R.O. Marshall and E.R. Kooi, *Science* 125, 648 (1957).
- 20) N. Tsumura and T. Sato, *Agr. Biol. Chem.* 25, 616 (1961).
- 21) M. Natake and S. Yoshimura, *Agr. Biol. Chem.* 28, 505 (1964).
- 22) M. Natake and S. Yoshimura, *Agr. Biol. Chem.* 27, 342 (1963).
- 23) K. Yamanaka, *Agr. Biol. Chem.* 27, 265 (1963).
- 24) K. Yamanaka, *Kagawa Daigaku Nogakubu Gakuz-yutsu Hokoku* 13, 185 (1962).
- 25) Y. Takasaki, *J. Agr. Chem. Soc. (Japan)* 36, 12 (1962).
- 26) N. Tsumura and T. Sato, *Agr. Biol. Chem.* 29, 1129 (1965).
- 27) Y. Takasaki, *Agr. Biol. Chem.* 30, 1247 (1966).
- 28) 高崎義幸, 日本工業技術院 醱酵研究所 發表會, 1965.
- 29) 貝沼圭二, 食品工業, 6, 41 (1974).
- 30) T.J. Palmer, *Proc. Biochem.* 5 (5), 23 (1970).
- 31) 賴富憲三郎, 食品工業 3下, 24 (1971).



# 석유탄화수소를 이용한 단세포단백질의 생산에 관한 연구

## 제 7 보 시험공장에서 혼합배양균주의 생육조건

변유량 · 민태익 · 권태완  
한국과학기술연구소 식량자원연구실  
(1974년 12월 1일 수리)

## Production of Single-Cell Protein on Petroleum Hydrocarbon

### Part 7. Growth Conditions of Mixed Cultures in Pilot Plant.

by

Yu-Ryang Pyun, Tae-Ick Mheen and Tai-Wan Kwon  
Food Resources Lab., Korea Institute of Science and Technology.  
(Received December, 1974)

### Abstract

The growth of a mixed yeast culture consisting of *Candida tropicalis* var. KIST 76 and *Tricosporon cutaneum* KIST 76-H was compared with that of pure cultures under pilot plant conditions. The mixed culture was judged stable based on the nearly constant ratio of the two organisms at the completion of fermentation. We obtained higher cell yields, protein content and productivity in the mixed culture on n-paraffin than the pure culture of *C. tropicalis* var. KIST 76. *T. cutaneum* KIST 76-H did not grow on n-paraffin medium. With the batch cultivation of mixed organisms on n-paraffin, the specific growth rates during the exponential growth phase were  $0.24-0.33 \text{ hr}^{-1}$ ; cell yields were 96-106% and productivities were 2.9-3.6g/1. hr. The cells obtained contained 55-58% crude protein and 5.5-6.3% lipid. The critical value of dissolved oxygen concentration  $C_{crit}$  and saturation constant,  $k_m$ , are approximately 1.5 ppm and 0.228 ppm respectively. Also we established the optimal conditions for the mixed culture in batch fermentation.

### 서론

멀지 않은 장래에 人類가 직면하게 될 단백질위기를 解消하기 위해서는 현실적인 對應策을 마련하지 않으면 안되며 새로운 단백질자원 개발의 필요성이 증대되고 있다.

炭化水素를 基質로 한 효모단백질은 魚粕과 大豆粕 등을 대체할 수 있는 새로운 단백질자원으로 각광을 받아 많은 연구가 진행되었다. 본연구자들은 탄화수소효

모생산을 위한 실험실적 연구결과를 이미 報告한바 있으며<sup>(1-5)</sup>, 이어서 시험공장연구, 동물사육실험 등을 수행하였는바<sup>(6-7)</sup> 本報에서는 그 결과의 일부인 시험공장에서의 혼합배양균주의 생육특성과 배양조건 등을 보고한다.

과거 30여년간 醱酵産業의 급속한 발전은 주로 단독배양에 의한 것으로 오늘날 수많은 유용한 제품이 생산되고 있다. 그러나 古來로 인류는 乳製品, 알콜발효 등 여러가지 식품, 음료제조에 혼합배양을 이용하여 왔으며 최근에와서는 高度로 발전된 단독배양기술을 이

용한 혼합배양법의 잠재적인 가능성과 그 중요성이 강조되고 있다. 일찌기 Johnson<sup>(8)</sup>은 長鎖의 탄화수소를 기질로 했을때 *C. intermedia*를 단독배양하는 것보다 *C. intermedia*와 *C. lipolitica*를 혼합배양하므로서 資化能이 우수하였다고 보고하므로서, 탄화수소효모생산에 혼합배양의 가능성을 示唆하였다. 그러나 탄화수소발효에 혼합배양을 이용한 구체적인 보고는 거의 없으며 단지 British Petroleum의 輕油공정에 의한 Lavera공장에서 효모와 세균의 혼합배양법을 채택하고 있으며<sup>(9)</sup> 日本의 旭化成은 2종의 균주에 의한 혼합배양법의 독자적인 기술을 완성한 것으로 알려져 있을뿐<sup>(10)</sup> 상세한 것은 발표되지 않았다.

본 연구자들은 장기간에 걸친 탄화수소자화성 우수균주의 선발과 개량실험결과, 탄화수소자화성 균주인 *C. tropicalis* var. KIST 76과 非자화성인 *Tricosporon cutaneum* KIST 76-H를 혼합배양하므로서 菌體收率이 현저히 향상됨을 알았다<sup>(11)</sup>. 따라서 이들 혼합균주를 이용한 탄화수소효모 생산기술을 발전시키기 위하여 연간 10톤 규모의 시험공장연구를 수행하였다.

## 실험 방법

### 1. 균 주

*C. tropicalis* var. KIST 76과 *Tricosporon cutaneum* KIST 76-H를 단독 또는 혼합배양하였다. 前者는 탄화수소자화성균주로서 biotin요구성이며 後者는 ethanol자화성균주로서 thiamine요구성이다.

### 2. 배 지

사용한 배지의 조성은 Table 1과 같으며 본배지는 실험실에서 플라스틱배양으로 배지의 조성을 검토하여 선정 한 것이다. 탄소원으로는 日本鑛業의 *n*-paraffin (super-heavy fraction)을 사용하였으며 그 특성은 Table 2

Table 1. Composition of medium

Component	Amount
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.2%
(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	0.2"
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.15"
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> · 12H <sub>2</sub> O	0.10"
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	0.04"
CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	100 mg/l
FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	100 "
MnSO <sub>4</sub> · 4H <sub>2</sub> O	100 "
ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	10 "
CSL	200 "

Table 2. Properties of *n*-paraffin

Tests	
Specific gravity(15°C)	0.776
N-P purity (wt.%)	97.1
N-P homolog distribution(wt%)	
C <sub>14</sub>	10.4
C <sub>15</sub>	45.4
C <sub>16</sub>	27.0
C <sub>17</sub>	10.1
C <sub>18</sub>	2.9
C <sub>19</sub>	0.9
Mean molecular weight	219.8(C-15.5)
Isoparaffin content(wt. %)	0.103
Bromine number	0.042
Sulfur content (ppm)	3.9
Distillation range(°C)	262~297

와 같다.

### 3. 배양장치

본 실험에 사용한 발효조는 28 l MicroFerm(NBS Model CMF-128S) 및 시험공장에 설치된 100 l, 500 l 및 1000 l용량의 발효조들이다. 100 l 발효조는 種菌槽이며 500l발효조는 표준형의 구조를 가지고 있다. 본 실험에 주로 사용한 1000 l발효조는 시험공장연구를 통하여 탄화수소발효에 적합하도록 개발한 순환형발효조로서 개략적인 구조도는 Fig.1과 같다. 발효조 內面에 draft tube와 3枚의 baffle이 설치되어 있으며 탱크下部에 propeller형 교반기가 설치되어 있다. 교반기 下部에 ring sparges를 설치하였으며 pH 및 溶存酸素電極은 外部流通型으로 설치하여 발효조의 조업에 관계없이 수리, 교체 및 살균이 가능하게 하였다.

### 4. 배양방법

500 ml 플라스틱(working vol. 100 ml)에서 *C. tropicalis* var. KIST 76과 *T. cutaneum* KIST 76-H를 각각 33°C에서 30시간 진탕배양한 후, 100l종균조(working volume 50 l)에 1~2 l접종하였다. 혼합배양일때 *n*-paraffin자화균주와 비자화균주의 비율은 4 : 1로 하였다. 종균조에서 5~10시간 배양한 후에 500 l 또는 1000 l시험공장발효조에 각각 10% 접종하였다. 온도는 자동조절장치에 의하여 30~36°C±1로 조절하였다. pH도 자동조절장치에 의하여 4.0~6.0으로 유지하였으며 pH조절에는 28% 암모니아수를 사용하였다.

### 5. 분석방법

배양액중의 溶存산소는 DO Analyzer(NBS Model DO 50)로 측정하였으며 teflon膜電極은 Fig.1에서 보는바와 같이 pH전극과 함께 설치하였다. 발효조의 입구 또는



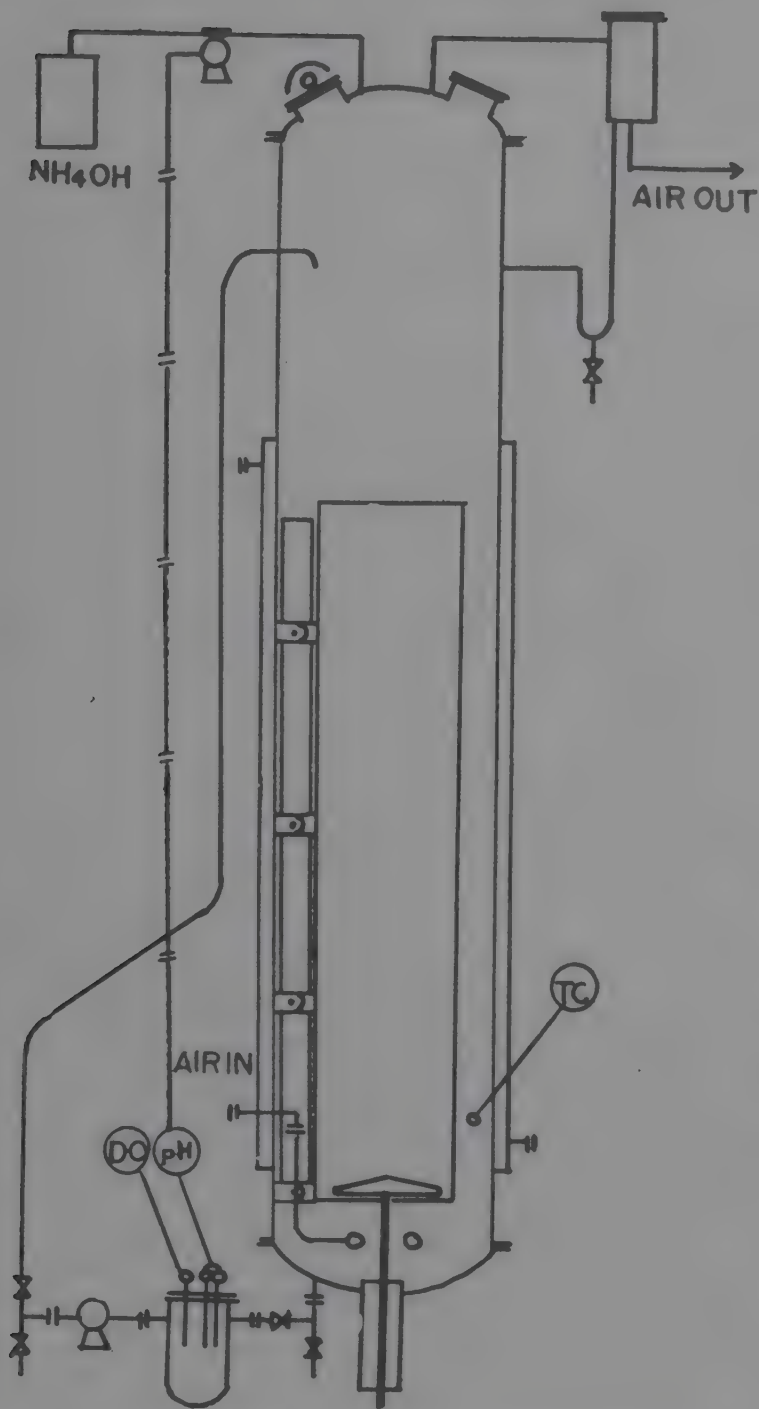


Fig.1. Schematic diagram of 1000 l draft tube fermentor.

출구개스의 산소분압은 Fieldlab Oxygen Analyzes로 측정하였으며 출구개스속에 함유된 수분 및 CO<sub>2</sub>는 분압을 측정하기 전에 각각 trap에서 제거하였다. 산소전달량 및 산소전달용량계수  $K_{La}$ 는 Wang등<sup>(12)</sup>의 방법으로 다음 식을 사용하여 계산하였다. 이때 기상의 산소분압  $p_a$ 는 입구 및 출구개스의 산소분압의 對數平均을 사용하였다.

$$Na = 6 \times 10^4 Q (P_i - P_o) / (A \cdot MV \cdot P_T)$$

$$K_{La} = Na / (p^* - p)$$

$N_a$ : 산소전달속도,  $mMO_2/l \cdot hr$

$Q$ : 통기량, STP  $l/min$ .

$P_i$ : 발효조 입구개스의 산소분압, atm

$P_o$ : 발효조 출구개스의 산소분압, atm

$A$ : 물기체용적, 표준상태에서 22.4  $l$

$MV$ : 배지용적,  $l$

$P_T$ : 공기압력, atm

$K_{La}$ : 산소전달계수,  $mMO_2/l \cdot hr$

$P^*$ : 기상의 산소분압, atm

$P_L$ : 액상의 산소분압, atm.

균체농도는 배양액시료 약 200 ml를 2시간 간격으로 채취하여 Igepal CO 50을 적당량 첨가하고 잘 교반한 다음 Sorval(Model RC-2B) 원심분리기에서 5000 rpm으로 10분간 원심분리하여 균체를 회수하고 水洗하여 건조중량을 구하였다. 조단백질함량은 micro-Kjeldahl법으로 조지방은 Soxhlet추출기에서 diethyl ether로 24시간 연속추출하여 구하였다.

## 결과 및 고찰

### 1. 단독 및 혼합배양의 생육특성

*C. tropicalis* KIST 76과 *T. cutaneum* KIST 76-H를 혼합 배양했을때 균체수율이 향상된다는 것은 이미 前報에서 보고하였다. 상기 균주를 시험공장발효조에서 단독 및 혼합배양 했을 때 대표적인 생육곡선은 Fig. 2 및 Fig. 3과 같다. Fig. 2의 단독배양일 때에 생육곡선을 살펴보면 암모니아 소비량과 균체농도는 배양종반을 제외하고는 거의 비례하며, 여러 연구자들이 보고<sup>(13)</sup>한 바와 같이 암모니아소비량으로 균체생육정도를 간접적으로 간편하게 간접적으로 판단할 수 있다. 그러나 Fig. 3의 혼합배양에서는 암모니아소비량은 균

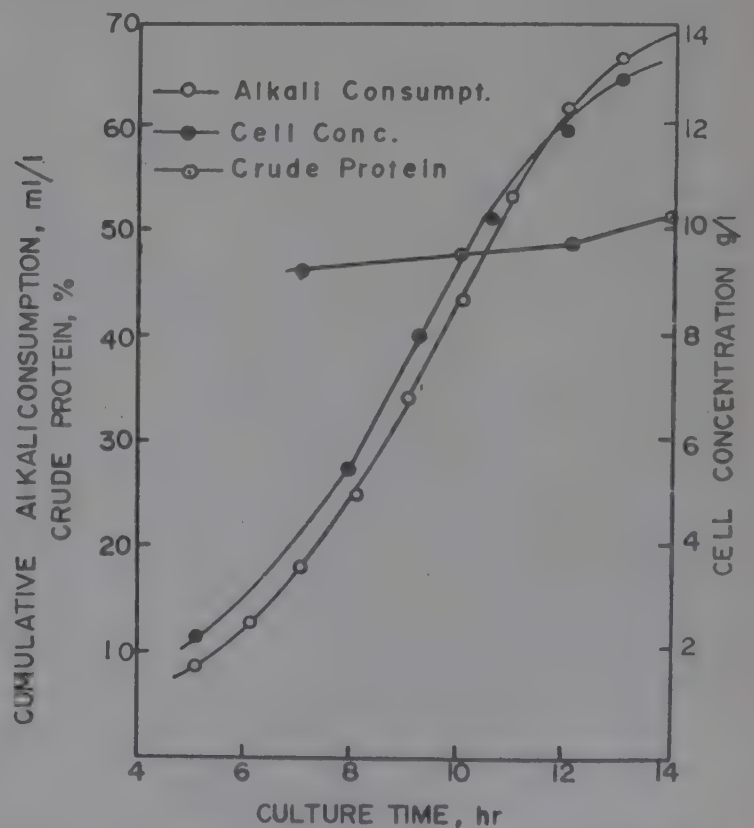


Fig. 2. Typical growth of *Candida tropicalis* var. KIST 76 in single culture.

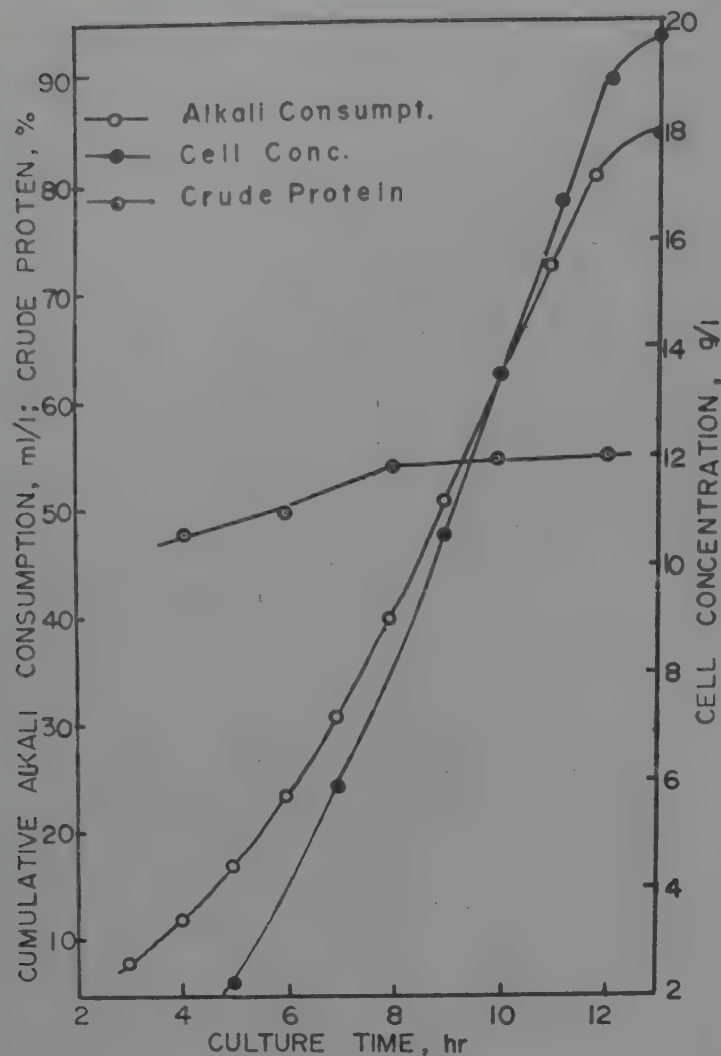


Fig. 3. Typical growth of *C. tropicalis* var. KIST 76 and *Tricosporon cutaneum* KIST 76-H in mixed culture.

체농도와 비례하지 않으며 발효가 진행됨에 따라 점차 감소되는 경향을 보이고 있다. 한편 배양시간에 따른 균체단백질함량의 변화를 보면 단독, 혼합배양에서 공히 배양종반기에 단백질함량이 현저히 증가하였다. 이는 균체단백질을 생산하는데 있어서 생육종반에 熟成工程을 두어 균체내 단백질함량을 높일 필요가 있음을 암시하고 있다.

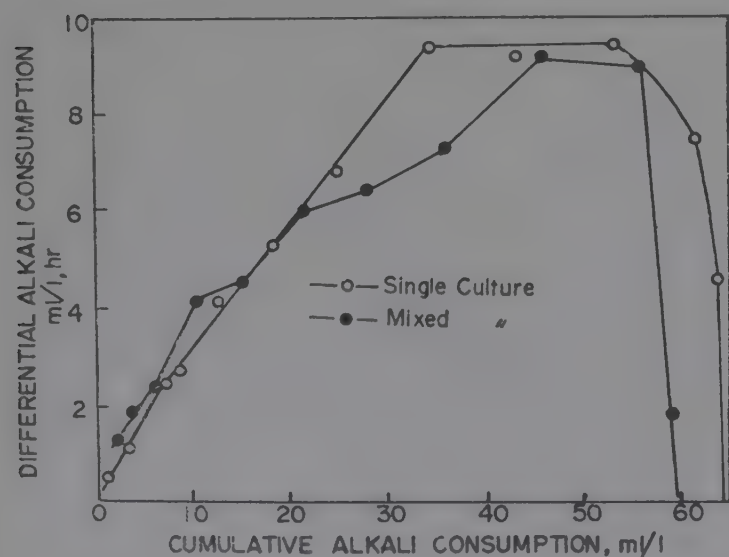


Fig. 4. Plot of differential vs cumulative alkali consumption.

상술한 단독, 혼합배양에서의 암모니아소비량의 차이는 Fig. 4를 살펴보면 더욱 명백히 알 수 있다. 단독배양일 때는 안전한 對數増殖期와 直線的生育期를 보이고 있다. 그러나 혼합배양의 경우에는 대수증식기의 암모니아 소비량의 증가가 불안정하여 diphasic growth에 유사한 현상을 보이고 있다. 이와같은 현상은 *T. cutaneum* KIST 76-H가 *C. tropicalis* var. KIST 76이 생산하는 有機酸 또는 알콜류의 대사산물을 자화하기 때문이 아닌가 짐작된다. *T. cutaneum* KIST 76-H는 n-paraffin배지에서 단독으로 전연 생육하지 않으나 *C. tropicalis* var. KIST 76과 共存하면 總菌數중 1/10~1/30 정도 생육한다. 또한 *C. tropicalis* var. KIST 76를 단독배양한 폐배지에서 *T. cutaneum* KIST 76-H가 약간 생육하는 것이 인정되었으나 양균주가 안정한 혼합배양계를 형성하는 원인의 규명은 앞으로의 연구과제이다.

한편 Fig 4에서 보는 바와 같이 단독 및 혼합배양에서 모두 1~2시간의 직선적 생육기가 관찰된다. 이와같은 직선적 생육은 수용성인 糖質기질을 사용 했을때는 관찰되지 않는 현상으로서 물에 불용성인 炭化水素 酸酵의 특성이다. 탄화수소산화균의 n-paraffin섭취機構에 대해서는 여러가지 動力學的인 이론이 제안되어 있다. Humphrey 및 Erickson<sup>(14)</sup>과 Ochoa등<sup>(15)</sup>은 탄화수소산화성균은 주로 油滴과의 직접적인 접촉으로 기질을 소비하므로 탄화수소油滴의 界面面積의 제한으로 배양후반에 직선적 생육을 한다고 보고하였다.

단독, 혼합배양균주의 대표적인 생육 data는 Table 3과 같다. 대수증식기의 比増殖速度는 단독 또는 혼합배양에 관계없이 0.24~0.25hr<sup>-1</sup>였다. 그러나 기질에 대한 균체수율은 혼합배양했을때 102%로서 단독배양 Table 3. Comparison of growth results obtained with *C. tropicalis* var. KIST 76 and *T. cutaneum* KIST 76-H in pure and mixed culture

Parameter	KIST 76 in pure culture	KIST 76+ KIST 76H in mixed culture	Liquiche-mica (16)
Initial substrate concentration, g/l	2	2	—
Specific growth rate, hr <sup>-1</sup>	0.25	0.24	—
Cell yield on substrate, %	71	102	104—114
Max. productivity, g/l.hr	2.4	3.2	2.97—3.24
Crude protein, %	52.0	57.6	60—63
Crude fat, %	6.4	6.2	2—4



의 71%에 비해 31%나 현저히 향상되었다. 또한 조단백질함량을 살펴보면 혼합배양일 때는 57.6%로서 단독배양의 52%에 비해 약 5%정도 향상되었다.

기질에 대한 균체수율은 제품의 경제성에 가장 큰 영향을 미치는 중요한 인자이다. *n*-paraffin을 기질로 사용했을 때 균체수율의 이론적 취급은 어려우나 燃燒熱, available electron 및 ATP등을 기준으로 계산한 최대수율의 理論値는 110~153%인 것으로 보고되고 있다<sup>(17)</sup> 현재까지 실험실적으로 얻어진 최대균체수율은 100~120%이며 통상 산업규모에서는 原單位를 1.0내외로 보고 있다. 예컨대 鍾淵化學의 기술로 연산 10만 톤규모의 공장을 건설하고 있는 Liquichimica의 발표에 의하면<sup>(16)</sup> 균체수율은 104~114%, 균체생산성은 2.97~3.24 g/l.hr이다. 이들과 비교해 볼 때 본혼합배양균주의 회분배양에서의 최대균체생산 속도는 약 3.2 g/l.hr 인바, 수율면에서나 균체생산성에서 매우 우수한 産業菌株임을 알 수 있다.

## 2. 산소소비량

탄화수소자화성균의 對酸素舉動의 해석은 합리적인 배양관리를 위하여 매우 중요하다. 균체의 산소소비속도와 용존산소와의 관계는 Fig. 5에 나타내었다. 단독배양일 때는 2 ppm전후에서 臨界溶存산소농도 Ccrit이 인정되었으며, 혼합배양에서는 이보다 낮은 1.5 ppm에서 Ccrit이 나타났다. Fig. 6의 Lineweaver-Burk plot에 의하여 산소소비속도에 대한 Km値를 구하여 보면 단독배양에서는 0.63 ppm, 혼합배양에서는 0.288 ppm이

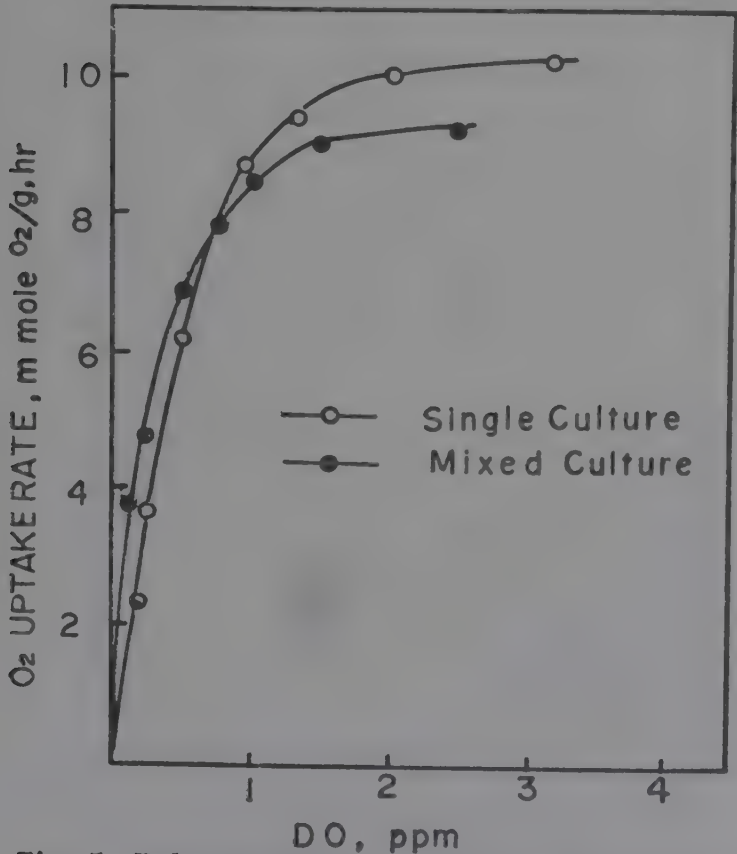


Fig. 5. Relationship between the oxygen uptake rate and the concentration of dissolved oxygen

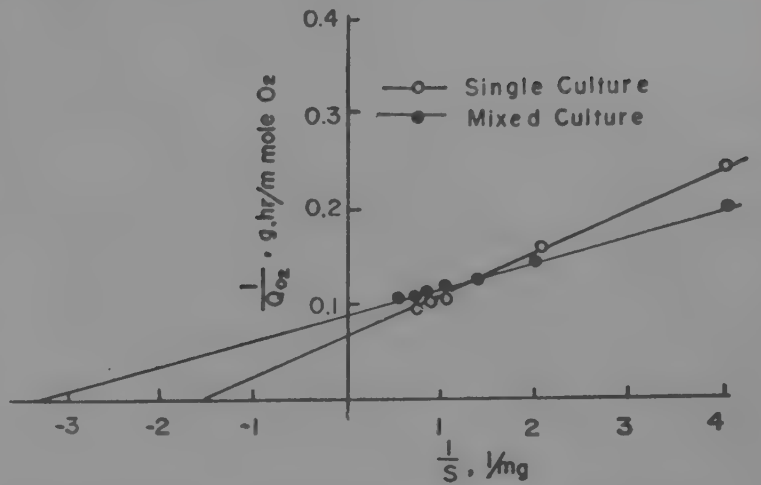


Fig. 6. Lineweaver-Burk plot of data in Fig. 5.

였다. 즉 단독배양일 때는 혼합배양에서 보다 산소에 대한 親和力이 낮음을 의미한다. 炭水化合物기질에 대해서는 많은 연구자들에 의하여 Ccrit 및 Km値가 발표되었다. 그러나 탄화수소자화성효모에 대해서는 발표된 바 적다. Mimura<sup>(18)</sup>는 hexadecane을 기질로 했을때 *C. tropicalis*의 Ccrit 및 Km은 각각 1~2 ppm, 0.74 ppm이며 발효기간동안 거의 변화없이 일정하다고 보고하였으며, Moo-Young<sup>(19)</sup>등은 *C. lipolitica*를 *n*-dodecane을 기질로 배양했을때 Ccrit 및 Km는 각각 1.2 ppm, 0.8ppm이라 보고하였다. 또한 Sonoda<sup>(20)</sup>등은 *Candida*屬 효모를 *n*-paraffin에 배양했을때 Ccrit은 2 ppm, Km는 0.22 ppm인 것으로 보고하였다.

혼합배양의 경우 Ccrit이상의 조건에서 산소소비속도

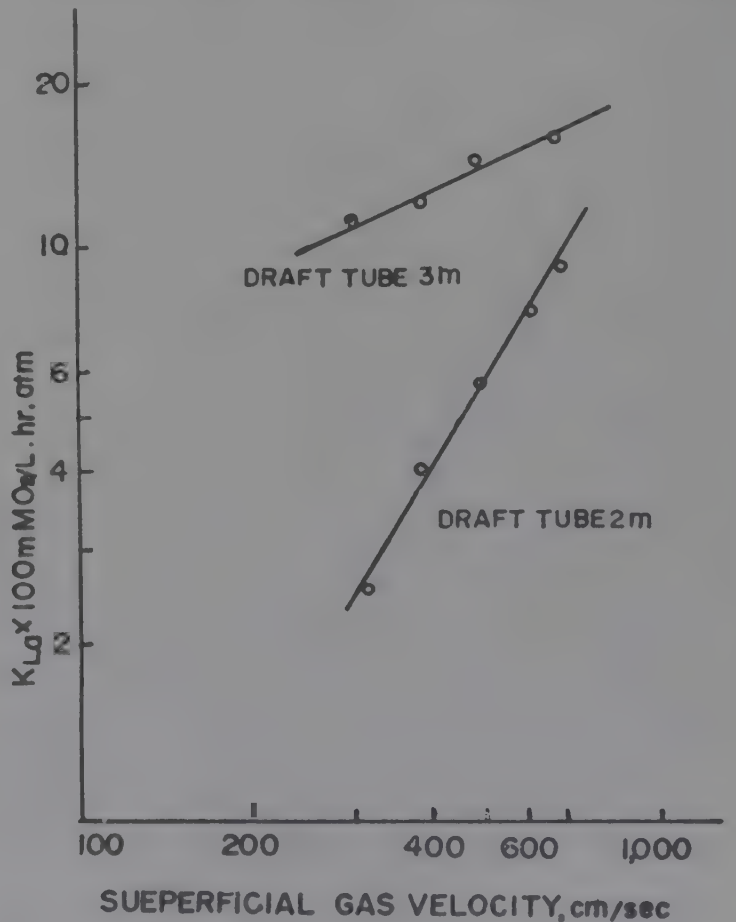


Fig. 7. Effect of superficial gas velocity on oxygen transfer coefficient in mixed cultures.

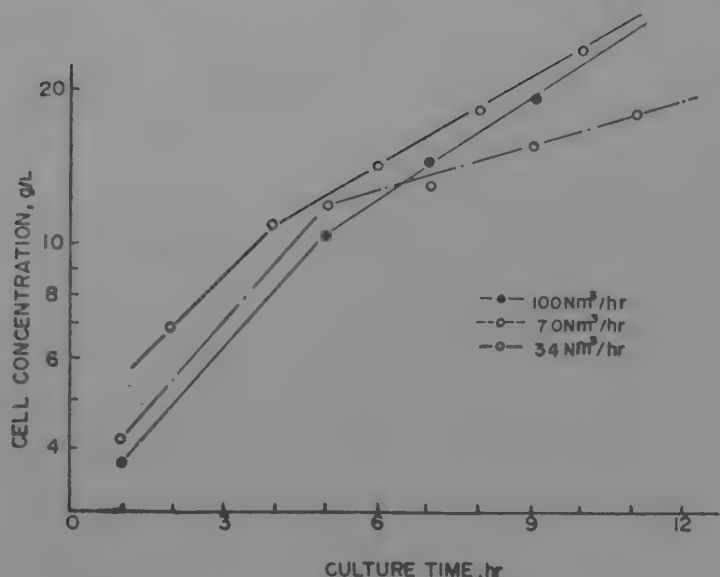


Fig. 8. Effect of aeration on the growth of mixed cultures in draft tube fermentor.

는  $9.2 \text{ m mole O}_2/\text{g cell. hr}$ 이므로  $15 \sim 20 \text{ g/l}$ 의 균체농도로 배양할 경우에 산소요구량은  $138 \sim 184 \text{ m mole O}_2/\text{L. hr}$ 이다. 통상의 표준형발효조의 산소전달량은  $50 \sim 100 \text{ m mole O}_2/\text{L. hr}$ 이므로 상술한 탄화수소배양계에 필요한 산소요구량을 만족시킬 수 없다. 따라서 본연구자들은 탄화수소발효에 적합한 특수한 형태의 draft tube 발효조를 연구, 개발하였으며 (Fig. 1 참조), 상술한 혼합균주를 본발효조에서 배양하면서 定常狀態法으로 측정된 산소전달계수,  $K_L a$  값은 Fig. 7과 같다. Fig. 7에서 보는바와 같이  $K_L a$ 는  $830 \sim 1400 \text{ m mole O}_2/\text{L. atm} \cdot \text{hr}$ 이며, 산소전달량은  $140 \sim 230 \text{ m mole O}_2/\text{L. hr}$ 로서 매우 우수하였으며 탄화수소배양계에 필요한 산소요구량을 만족시킬 수 있다. 또한 draft tube 발효조에서 통기량이 균체생육에 미치는 영향을 검토한 결과는 Fig. 8과 같다. 균체농도가  $10 \text{ g/l}$ 이하에서는 통기량에 관계없이 비증식속도는 일정하였으며,  $10 \text{ g/l}$ 이상에서는 모두 증식속도가 감소하였다. 이는 본발효조의 산소전달의 제한에 의한 것이 아니라 탄화수소油滴의 界面面積의 제한에 기인되는 것으로 판단할 수 있다.

한편 배양액중의 용존산소의 농도와 pH변화를 관찰해 본 결과, *C. tropicalis* var. KIST 76을 단독배양했을 때는 용존산소가  $C_{crit}$ 이하로 내려가도 pH가 상승하는 현상은 보이지 않았으며, pH저하속도는 용존산소와 相關이 있는 중요한 因子였다<sup>(19)</sup>. 그러나 혼합배양에서는 용존산소가 거의 0에 가까워 질수록 pH가  $6 \sim 7$ 로 급속히 상승하였으며 충분한 산소를 공급하면 pH는 다시 저하하는 현상을 나타내었다. *T. cutaneum* KIST 76-H를 포도당을 기질로 단독배양했을 때 산소공급이 제한되면 역시 pH가 급속히 상승하였는바 혼합배양에서 pH상승은 *T. cutaneum* KIST 76-H에 기인되는 것으로 생각된다.

### 3. 배양조건

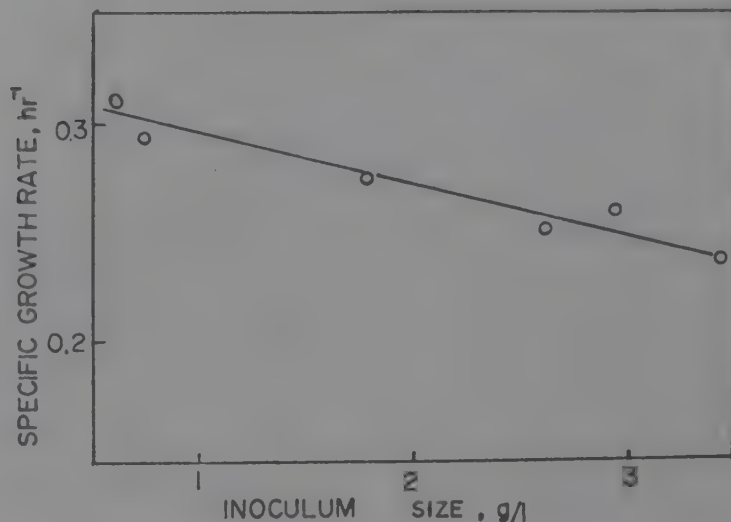


Fig. 9. Effect of inoculum size on specific growth rate of mixed cultures.

#### 1) 접종량의 영향

접종량을  $0.5 \sim 3.5 \text{ g/l}$ 범위로 변화시키면서 균체생육에 미치는 영향을 살펴본 결과는 Fig. 9와 같다. 접종량이 증가함에 따라 비증식속도는 감소하였으며 이는 Prokop<sup>(18)</sup> 등과 Pilat<sup>(22)</sup> 등의 연구와 일치한다. 또한 Table 4에서 보는바와 같이 접종량이 증가하면 직선적 생육속도와 균체생산성이 약간 증가되었으며 총발효시간은 단축되었다. 이로 미루어 볼 때 접종량은 여러가지 生育變數에 영향을 미친다는 것을 알 수 있으며, 다음의 실험에서는 가능한 한 접종량을 일정한 범위로 유지하도록 노력하였다. 접종량이  $0.5 \text{ g/l}$ 이하일 때는 Fig. 9에 나타내지는 않았으나 誘導期가 매우 길고 비증식속도, 균체수율등이 不良하였다.

#### 2) 최적배양온도

시험공장발효조에서 생육최적온도를 구명하기 위하여 다른 배양조건은 고정하고 배양온도를  $30 \sim 36^\circ\text{C}$ 까지 변화시켰다. 각온도에서의 배양조건 및 생육 data는 Table 4 (Run 14~16)와 같으며 주요 data는 Fig. 10에 圖示하였다. 비증식속도는  $33^\circ\text{C}$ 에서 최고값  $0.288 \text{ hr}^{-1}$ 이었

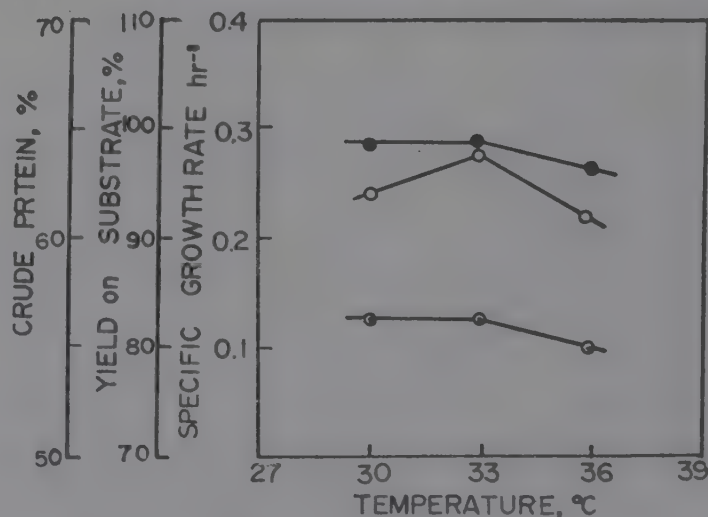


Fig. 10. Effect of temperature on the growth of mixed cultures. —○—specific growth rate; —●—yield on substrate; —○—crude protein.



Table 4. Growth parameters of mixed culture at different fermentation conditions

Parameter	Experimental number								
	Run 14	Run 15	Run 16	Run 17	Run 18	Run 19	Run 20	Run 21	Run 22
n-Paraffin concentration (g/l)	14.2	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	7.07
Aeration (l/min)	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Agitation (rpm)	300	300	300	300	300	300	300	300	300
Operating pH	4.0	4.0	4.0	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	4.0
Operating temperature (°C)	30	33	36	33	33	33	33	33	33
Inoculum size (g/l)	1.4	1.3	1.3	1.3	1.16	0.52	0.82	1.44	0.5
Specific growth rate (hr <sup>-1</sup> )	0.243	0.288	0.216	0.290	0.295	0.320	0.267	0.231	0.300
Linear growth rate (ml 28% NH <sub>4</sub> OH/l. hr)	1.09	0.64	0.58	0.64	0.157	0.82	0.96	1.02	0.49
Linear growth time (hr)	1.6	1.0	1.8	1.0	1.2	0.8	1.8	3	0.7
Total fermentation time (hr)	10	10	9	10	9.5	7.5	11	10	12
Alkali consumption per unit of biomass (ml 28%NH <sub>4</sub> OH/g cell)	0.294	0.213	0.185	0.213	0.214	0.346	0.178	0.397	0.298
Max. cell concentration (g/l)	15.4	14.9	14.6	14.9	14.4	15.0	13.7	15.00	8.02
Yield of cells to substrate (%)	98.8	98.6	96.4	98.6	96.5	97.3	93.5	80.6	106.3
Max. productivity (g/l. hr)	3.2	3.4	3.1	2.7	2.7	2.9	2.4	2.2	1.32
Crude protein (%)	56.4	56.6	55.1	57.6	58.1	57.8	58.0	55.1	56.5
Crude lipid(%)	—	5.7	6.2	5.7	6.3	5.5	5.2	5.9	—

Parameter	Experimental number							
	Run 23	Run 24	Run 25	Run 26	Run 27	Run 28	Run 29	Run 30
n-Paraffin concentration(g/l)	13.8	20.5	27.1	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8
Aeration (l/min)	30	30	30	20	20	20	20	20
Agitation (rpm)	300	300	300	180	230	300	325	350
Operating pH	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
Operating temperature (°C)	33	33	33	33	33	33	33	33
Inoculum size (g/l)	1.3	1.4	1.2	1.0	2.31	2.2	1.2	1.8
Specific growth rate (hr <sup>-1</sup> )	0.288	0.271	0.266	0.149	0.190	0.285	0.301	0.330
Linear growth rate (ml 28% NH <sub>4</sub> OH/l. hr)	0.64	0.30	0.8	0.04	0.76	1.22	1.7	0.8
Linear growth time (hr)	1.0	2.0	2.8	6.0	2.5	1.5	1.3	1.2
Total fermentation time (hr)	10	14	16	17	14	10	8	9
Alkali consumption per unit of biomass (ml 28% NH <sub>4</sub> OH/g cell)	0.213	0.103	0.196	0.238	0.335	0.328	0.512	0.301
Max. cell concentration (g/l)	14.9	20.6	23.2	12.3	16.11	16.3	15.0	16.3
Yield of cells to substrate (%)	98.6	93.7	86.5	81.8	100	102	100	105.1
Max. Productivity (g/l. hr)	4.0	2.7	2.5	1.55	1.7	3.3	3.3	3.55
Crude protein (%)	56.6	57.6	56.9	55.6	55.2	55.3	55.7	57.6
Crude lipid (%)	5.7	6.2	5.8	—	—	—	—	—

으며, 30°C 및 36°C에서는 이보다 낮은 값을 보였다. 균체수율 및 단백질함량은 배양온도에 별 영향을 받지 않고 각각 98.8~96.4% 및 56.4~55.1% 범위였다. Table 4를 보면 단위균체량당 평균알카리소비량은 온도가 상승할수록 점차 감소하는 경향을 보였으며, 균체생산속도는 3.1~3.4 g/l. hr로서 전체적으로 매우 우수하였다. 이상으로 미루어 볼때 최적배양온도는 33°C 이나 보다 고온인 36°C에서 비증식속도가 약간 저하되는 것 이외에는 양호한 결과를 얻을 수 있으므로 냉각

비 절감을 기할 수 있을 것이다.

3) pH의 영향

생육 pH를 4.0~6.0사이에서 변화시켰을 때 생육 data는 Table 4(Run 17~21) 및 Fig. 11에 나타내었다. Fig. 11을 보면 비증식속도는 pH 5.0에서 가장 높은 0.32hr<sup>-1</sup>였으나 pH 4.0에서는 0.29hr<sup>-1</sup>로서 큰 차이가 없었다. 그러나 pH가 높아지면 비증식속도는 현저히 감소하여 pH 6.0에서는 0.23hr<sup>-1</sup>였다. 균체단백질은 pH 5.5까지는 거의 변화없이 57%내외였으나 pH 6.0에

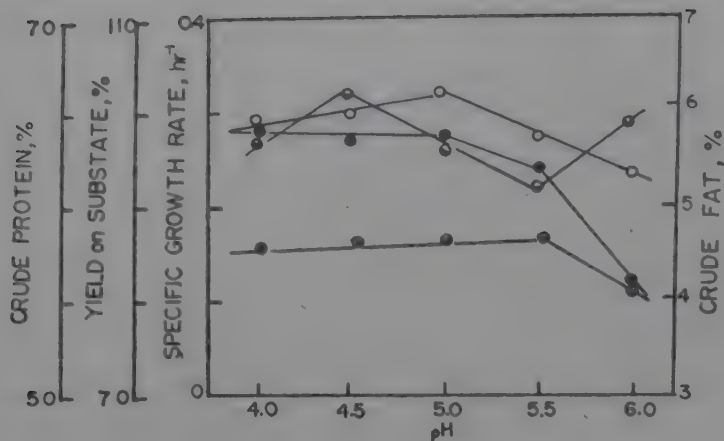


Fig. 11. Effect of pH on the growth of mixed culture. —○—specific growth rate; —●—yield on substrate; —○—crude protein; —●—crude fat.

서는 다소 낮은 55%이며, 균체지방은 일정한 경향을 나타내지 않았다. 또한 균체수율은 pH 5.0까지는 거의 일정한 97%정도였으나, pH 5.0이상에서는 급속히 감소하여 pH 6.0에서는 80.6%에 지나지 않았다. 이상의 결과를 종합해 볼 때 최적 pH는 5.0이나 4.0에서 배양하여도 비증식속도, 수율 및 균체성분에 현저한 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 따라서 배양관리상 낮은 pH에서 배양하는 것이 바람직하며, 살균하지 않은 배지로 장기간 pH 4.0에서 배양하여도 오염은 크게 문제되지 않았다.

#### 4) n-Paraffin농도의 영향

n-Paraffin기질 농도를 1~4%로 변화시켰을 때 균체 생육에 미치는 영향은 Table 4(Run 22~25) 및 Fig. 12에 나타내었다. Fig. 12를 살펴보면 기질에 대한 균체 수율은 n-paraffin농도 1vol%에서 106%였으나 기질농

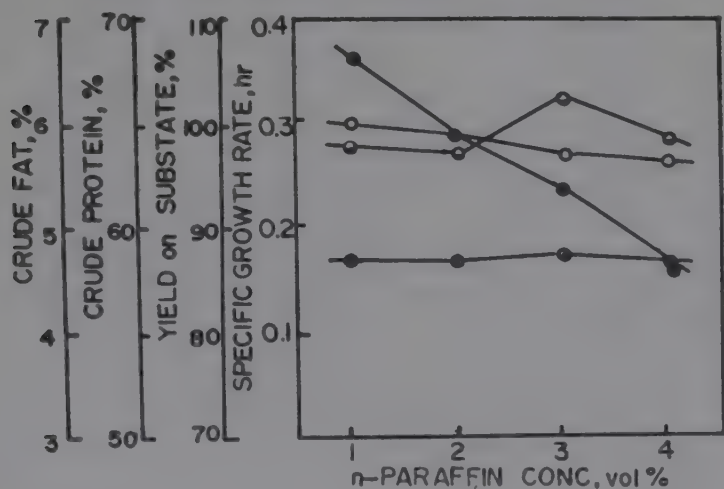


Fig. 12. Effect of n-paraffin concentration on the growth of mixed cultures. —○—specific growth rate; —●—yield on substrate; —○—crude protein; —●—crude fat.

도가 증가함에 따라 점차 감소하며 4 vol%에서는 86.5%로서 약 20%나 감소되었다. 한편 비증식속도는 기질농도가 증가함에 따라 현저한 변화는 보이지 않고 서서히 감소하여 0.30~0.266 hr⁻¹의 범위였으며, 단백질 및 지방함량도 거의 변화없이 각각 57%, 6%내외였다. Table 4의 균체생산성을 보면 2 vol%에서 가장 우수하였으며, 직선적 생육속도와 그 기간 및 총배양시간은 기질농도가 증가할 수록 점점 길어졌다.

醱酵費를 줄이기 위해서는 가능한 高濃度배양을 하는 것이 경제적이거나 기질농도가 높아지면 균체수율이 상대적으로 감소하므로 어느농도에서 배양하는 것이 가장 경제적인가 하는 것은 매우 중요하다. 현재까지 국내외에서 발표된 상업규모의 경제성분석자료에 의하면 경제적인 균체농도는 20 g/l내외, 균체생산성은 3.0 g/l, hr정도이며 기질당 균체수율은 90~100%로 전망되고 있다.

#### 5) 교반속도의 영향

표준형 6 blade turbine impeller 3개를 impeller 직경과 동일간격으로 shaft에 설치한 500 l발효조에서 교반속도가 균체증식에 미치는 영향은 Table 4(Run 26~30) 및 Fig. 13, 14와 같다. Fig. 13을 보면 비증식속도는 교반속도가 증가함에 따라 직선적으로 증가하였으며 균체수율은 230 rpm이상에서는 거의 변화없이 100%수준이었다. 이는 전술한바와 같이 비증식속도는 油滴의 크기에 의존되므로 교반속도가 증가하면 탄화수소粒子가 小滴으로 배양액에 乳化分散되기 때문이다. 한편 180 rpm의 低速에서는 탄화수소가 거의 분산되지 못하여 不均一液相을 형성하므로 대부분의 균체가 기질제한상태에서 생육하여 비증식속도, 단백질함량이 현저히 감소한다. 이와같은 현상은 Fig. 14에서 명백히 알 수 있다. 즉 180 rpm에서는 대수증식기가 나타나지 않고 전 발효기간을 통하여 기질제한에 의한 직선생육기만 나타

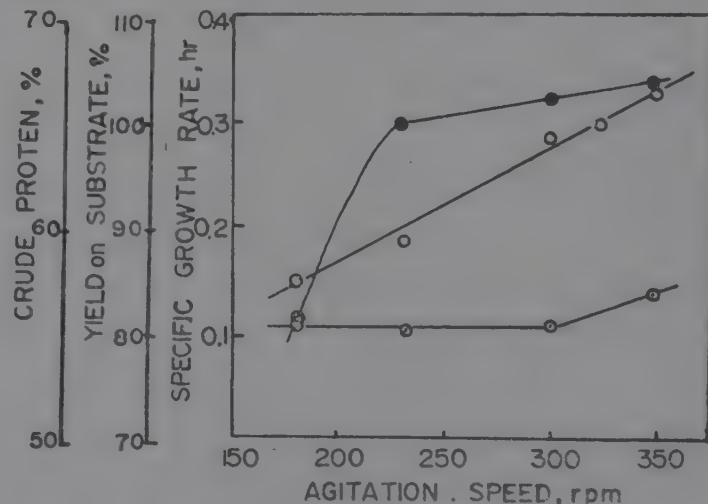


Fig. 13. Effect of impeller speed on the growth of mixed cultures. —○—specific growth rate; —●—yield on substrate; —○—crude protein.



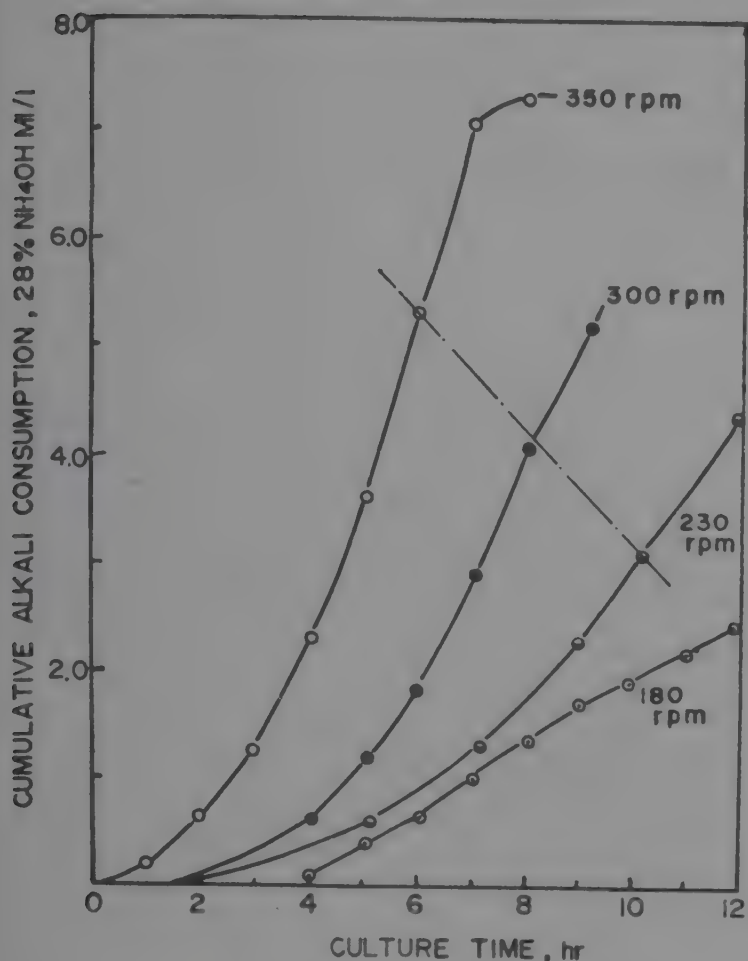


Fig. 14. Response of mixed cultures to different impeller speed.

났다. 한편 230 rpm 이상에서는 교반속도가 증가할수록 대수증식기는 길어지는 반면에 직선생육기는 단축되었다. 직선생육기가 나타나는 점들을 연결하면 點線으로 표시된 직선이 된다. Ochoa 등<sup>(17)</sup>의 연구에 의하면 이 직선은 일정한 界面面積을 나타내는 線으로 교반속도에 무관하게 界面面積이 일정한 값 이하에 도달하면 기질제한을 받게 됨을 의미한다.

## 요 약

탄화수소자화성균주인 *C. tropicalis* var. KIST 76과 非자화성균주인 *T. cutaneum* KIST 76-H의 혼합배양을 이용한 炭化水素酵母의 생산기술을 개발하기 위하여 시험공장규모의 回分배양연구를 수행하였는바 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. *C. tropicalis* var. KIST 76과 *T. cutaneum* KIST 76-H는 안정한 혼합培養界를 형성하며 균체수율, 단백질함량 및 균체생산속도는 각각 102%, 57.6% 및 3.2 g/l, hr로서 단독배양의 71%, 52% 및 2.4 g/l, hr에 비하여 현저히 향상된 우수한 産業菌株임을 알았다.

2. 혼합배양균주의 臨界溶存산소농도 및 親和性, km 값은 각각 1.5 ppm, 0.228 ppm이었으며 최적조건에서

산소요구량은 9.2 mmole O<sub>2</sub>/g cell, hr였다. 한편 시험공장 발효조의 산소전달량은 140~230 m mole O<sub>2</sub>/l, hr로서 필요한 산소량을 공급할 수 있었다.

3. 혼합균주의 생육適溫은 33~36°C였으며 최적 pH는 5.0이다. 그러나 pH 4.0에서 비증식속도, 균체생산성, 균체성분에 큰 영향을 주지 않고 無殺菌조업이 가능하였다.

4. 최적 *n*-paraffin 농도는 1.5~2 g/l이며 기질농도가 증가할수록 균체수율은 감소하였으나 비증식속도, 균체성분에는 큰 영향이 없었다.

## 참 고 문 헌

- 1) 권태완, 민태익, 박용, 변유량: 한국식품과학회지 2, 56(1970).
- 2) 박용, 민태익, 변유량, 권태완: 한국식품과학회지 2, 61 (1970).
- 3) 변유량, 권태완: 한국미생물학회지, 9, 95 (1971).
- 4) 이용현, 변유량, 권태완: 한국식품과학회지, 4, 200 (1972).
- 5) 변유량, 권태완, 지규만, 김춘수: 한국식품과학회지, 4, 252 (1972).
- 6) 권태완 등: 단세포단백질의 국내생산에 관한 연구 (3), 한국과학기술연구소, 서울 (1971).
- 7) 권태완 등: 단세포단백질의 국내생산에 관한 연구 (4), 한국과학기술연구소, 서울 (1972).
- 8) Miller, T. L. and Johnson, M. J.: *Biotechn, Bioeng.*, 8, 549 (1966).
- 9) Private communication
- 10) 青木: 日本開發銀行調査日報, 3 (1970. 6).
- 11) 권태완 등: 단세포단백질의 국내생산에 관한 연구 (5), 한국과학기술연구소, 서울 (1974).
- 12) Wang, D. I-C. and Hatch, R.T.: *Proceedings I.S.-F.M.*, 201 (1971).
- 13) Prokop, A., Erickson, L.E. and Paredes-Lopez, O.: *Biotechn Bioeng.*, 13, 241 (1971).
- 14) Humphrey, H.E. and Erickson, L.E.: *J. Appl. Chem Biotechnol.*, 4, 126 (1972).
- 15) Ochoa, A.: *M. Sc. Thesis, Dept Nutrition Food Sci.*, Cambridge, Mass, (1971).
- 16) Peri, P: *UNIDO Expert Group Meeting on the Manufacturing Proteins from Hydrocarbons* (Oct. 1973, Vienna).
- 17) 高橋 義三: 石油と微生物, No. 10, 41 (1973).
- 18) Mimura, A.: *J. Ferment Technol.*, 48, 449 (1970).

- 19) Moo-Young, M., Simzu, T. and Whitworth, D.A.: *Biotechn. Bioeng.*, **13**, 741 (1971).
- 20) Sonoda, Y., Someya, J. and Futai, N.: *J. Ferment. Technol.*, **7**, 479 (1973).
- 21) Chepigo, S.V.: *17th World Petroleum Congress Mexico, April* (1967).
- 22) Pilat, P., Prokop, A. Fencel, Z. and Panos, J.: *J. Ferment. Technol.*, **51**, 236 (1973).



석유탄화수소를 이용한 단세포단백질의 생산에 관한 연구

제 6 보 혼합배양균주의 선정 및 배지조성의 검토

민태익 · 변유량 · 권태완

한국과학기술연구소 식량자원연구실  
(1974년 12월 1일 수리)

Production of Single-Cell Protein on Petroleum Hydrocarbon

Part 6. Selection of the Strains for Mixed Cultivation and Evaluation of the Medium Composition

by

Mheen Tae-Ick, Yoo-Ryang Pyun, and Tai-Wan Kwon

Food Resources Lab., Korea Institute of Sci. and Technol.  
(Received December, 1974)

Abstract

For the production of single cell protein from *n*-paraffin, yeasts utilizing *n*-paraffin and ethanol were isolated from oil deposit and oil field soils. The mixed cultivation between yeasts assimilating *n*-paraffin and ethanol was carried out to increase cell yield. Finally, selected strains were identified and suitable medium composition for mixed culture was compared with that of single cultures using flask and 5 l-jar fermentor.

Yeasts grow on *n*-paraffin and ethanol were identified as *Candida tropicalis* var. KIST 76 and *Trichosporon cutaneum* KIST 76H respectively.

By mixed cultivation under the suitable medium composition using 5 l-jar fermentor, maximum dry cell weight reached 20 g/l after 12 hrs. cultivation and it's protein content was 58%. Yield has been increased about 25% and protein content has been increased 6.7% compared to that of single culture, *Candida tropicalis* var. KIST 76, after 16 hrs. cultivation.

서 언

경유(gas oil)를 기질로 하는 단세포단백질의 생산에

관해서는 이미 전보<sup>(1~5)</sup>를 통하여 보고한 바 있다. 그러나 균체단백질의 생산만을 목적으로할 때, gas oil은 원가면에서는 *n*-paraffin보다 유리하지만 배양상의 문제점, 균체의 회수 및 제품의 안전성등 여러면에서 난

점을 남기고 있다. 따라서 국내의 단세포단백질 생산에서도 gas oil에서 *n*-paraffin으로의 기질전환이 불가피하게 되었다.

저자들은 기존의 gas oil자화균주와 다시 새로운 시료로부터 *n*-paraffin과 ethanol자화균주를 분리하고 이들 균주간의 혼합배양을 시도한 결과, *n*-paraffin자화성 효모와 *n*-paraffin비자화성이면서 ethanol자화성 효모를 동시에 혼합배양함으로써 균체의 수율은 물론 단백질의 함량도 증가시킬 수 있었다.

본고에서는 선정된 혼합배양균주의 동정과 아울러서 혼합배양시 몇가지 최적배지조성을 단독배양시와 비교 검토한 결과를 보고한다.

## 실험 방법

### 1. 시료 및 균주

*n*-Paraffin 및 ethanol자화미생물은 국내의를 통하여 광범위하게 수집한 유침 및 유전지대의 토양에서 전보<sup>(1)</sup>와 같은 방법으로 분리하였으며, 이미 전보<sup>(1~4)</sup>에서 분리 보존중인 70균주의 효모도 동시에 비교하였다.

### 2. 배 지

*n*-Paraffin 및 ethanol자화미생물의 분리, 선발용 배지로는 표 1의 A, B, C, D배지를 사용하였으며 단독배양과 혼합배양시의 최적배지조성을 검토하기위한 기본배지로는 표 1의 C배지를 사용하였다.

사용한 *n*-paraffin은 일본광업제품인 super heavy fraction으로 그 특성은 표 2와 같고, corn steep liquor는 천일곡산 제품으로 본 연구소에서 spray dry한 것이다.

Table 1. Media for the isolation and cultivation of *n*-paraffin and ethanol utilizing yeasts

Medium	A	B	C	D
Ingredients	(%)	(%)	(%)	(%)
<i>n</i> -Paraffin(ethanol)	2.0(1.0)	2.0(1.0)	3.0	3.0
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.2	0.2	0.2	0.4
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0.2			
Urea		0.2	0.2	0.3
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.15	0.15	0.15	0.15
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> · 12H <sub>2</sub> O	0.10	0.10	0.10	0.10
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	0.04	0.04	0.04	0.05
CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	500 mg/l	500 mg/l	100 mg/l	200 mg/l
FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	100	100	100	50
MnSO <sub>4</sub> · 4H <sub>2</sub> O	100	100	100	20
ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	10	10	10	10
Corn steep liquor	200	200	200	400

Table 2. Properties of *n*-paraffin used in fermentation

Tests	<i>n</i> -Paraffin	Super heavy fraction
Special gravity (15°C)		0.7760
N-P purity(%)		97.1
N-P homologue distribution (wt. %)		
C <sub>10</sub>		Trace
C <sub>11</sub>		"
C <sub>12</sub>		"
C <sub>13</sub>		"
C <sub>14</sub>		10.4
C <sub>15</sub>		45.4
C <sub>16</sub>		27.0
C <sub>17</sub>		10.1
C <sub>18</sub>		2.9
C <sub>19</sub>		0.9
Mean molecular weight		219.8(C-15.5)
Isoparaffin content(wt., %)		2.9
Aromatic content(wt. %)		0.103
Bromine number		0.042
Sulfur content (ppm)		3.9
Flash point (°C)		12.8
Colour (APHA)		+8
Distillation range (°C)		262~297

### 3. 배양조건

*n*-Paraffin 및 ethanol자화미생물의 배양은 500 ml 삼각 flask와 5 l-jar fermentor(Marubishi Lab. Equipment Co., Ltd)를 사용하였으며 그 배양조건은 표 3과 같다.

종배양은 동일조성의 배지로 30시간 배양하되 혼합

Table 3. Fermentation condition used in different fermentors

Fermentation conditions	Erlenmyer flask	Jar fermentor
Vessel volume(l)	0.5	5.6
Medium volume(l)	0.05	2.0
Seed inoculum(%)	5.0	10.0
Agitation	Rotary shaker	2 stand flat blade turbine impellers
Agitation rate(rpm)	180 strokes/m	700
Aeration(V/V/m)	—	1.0
Temperature(°C)	32±1	33±1
pH	5.0—4.0	4.5
Indicator(0.1%BCG)	1 drop	2 ml



배양인 경우, *n*-paraffin 비자화성효모만은 ethanol배지에서 72시간 배양하였다. 종균의 접종량은 혼합배양의 경우 처음에는 각 균주간의 혼합비를 1:1로 하였으나 배지조성의 검토에서는 4:1의 비로 총 5~10%가 되도록 하였다. 배양중 pH는 N NH<sub>4</sub>OH 용액으로 지시약 BCG의 색이 연녹색에서 무색으로 변할 때 마다 경시적으로 주입하여 보정하였다.

4. 분석방법

세포의 증식 및 단백질의 분석은 전보<sup>(2)</sup>와 같은 방법으로 행하되, 흡광도는 배양액을 경시적으로 sampling하여 20~30배 희석액을 Spectronic 20을 사용, 570 mμ에서 측정하였다.

균체의 건조중량은 최종배양액 20 ml을 원심분리하여 acetone으로 2회 세척한 균체를 모아 105°C에서 한시간 건조후 평량하였다.

한편 균체의 packed volume은 배양액 10 ml를 눈금이 새겨진 원추형시험관에 넣고 3,000 rpm으로 5분간 원심분리하여 그 최저 눈금을 기준으로 측정하였다.

5. 효모의 분류동정

효모의 동정은 Lodder<sup>(6)</sup>의 분류방법에 준하여 실시하였다.

실험결과 및 고찰

1. *n*-Paraffin자화균주의 분리

실험실에서 분리 보존중인 gas oil 및 *n*-paraffin자화균주 70균주와 새로 수집한 시료에서 분리한 100여균주의 효모균주를 표 1의 배지를 사용, 수회에 걸쳐서 그 수율을 검토하고 최종적으로 표 4에서 보는 바와 같이 5균주를 선정하였다.

Table 4. Final selected strains utilizing *n*-paraffin

Strains	Absorbance (20×dilution,) 28 hrs	References or sources
<i>Candida intermedia</i>		
KIST 120-7	0.80	(4)
Strain No. 10	0.75	(4) Jinhae, oil dep.
Strain No. 3-6	0.88	Taiwan, oil dep.
Strain No. 6-3	0.90	Taiwan, oil dep.
Strain No. 76	0.85	Dongrae, oil dep.

2. Ethanol자화균주의 분리

기존의 gas oil 또는 *n*-paraffin 자화균주가 ethanol이나 methanol을 자화할 수 있는지의 여부를 비교검토하였으며 아울러서 새로운 ethanol자화균주의 분리를 시도하였다.

표 5에서 보는 바와 같이 대부분의 *n*-paraffin자화균주는 ethanol을 자화하지 못하였으나 Strain No. 8, 10, 13은 ethanol에서 생육이 비교적 양호하였다. 한편 토양에서 새로 분리한 Strain No. 76H는 ethanol에서 생육은 가장 양호하였으나 *n*-paraffin에서는 전혀 증식되지 않았다. 또한 이들 모든 균주는 methanol에서는 생육을 인정할 수 없었다.

Table 5. Growth on ethanol and *n*-paraffin as carbon sources

Carbon sources Strains	Ethanol*	<i>n</i> -Paraffin**	Sources
<i>Candida tropicalis</i> KIST 359	0.15	0.65	(2)
<i>C. intermedia</i> KIST 120-5-7	0.08	0.80	(4)
<i>C. intermedia</i> var. KIST C-728	trace	0.78	"
Strain No. 3-6	trace	0.88	
Strain No. 6-3	0.08	0.90	
Strain No. 8	0.33	0.73	
Strain No. 8-5-2	trace	0.80	
Strain No. 10	0.35	0.75	
Strain No. 13	0.32	0.75	
Strain No. 76	trace	0.85	
Strain No. E-1	0.06	0.70	
Strain No. 76H	0.40	0.06	Dongrae, soil

\* Packed volume/10ml  
\*\* Absorbance at 570 mμ, 20 × dilution

3. 혼합배양

가. *n*-Paraffin자화균주간의 혼합배양

*n*-Paraffin자화성균주는 각각 기질에 대한 선택성을 가지고 있어서 탄소수가 다른 탄화수소의 혼합물을 기질로 사용할 때 둘 또는 그 이상의 균주를 혼합배양함으로써 첨가한 원료에 대한 균체 수율을 증가시킬 수 있다.

Takeda등<sup>(7)</sup>은 각종 *n*-paraffin자화능을 가진 *Torulopsis petrophilum*과 *Bretanomyces petrophilum*을 gas oil을 탄소원으로 하는 배지에 1:9의 비율로 접종, 혼합배양함으로써 최종 균체수율을 향상시킨 바 있으며 Miller와 Johnson<sup>(8)</sup>도 *Candida intermedia*와 *Candida lipolytica*를 혼합배양하여 같은 목적을 달성한바 있다. 또한 저자등<sup>(9)</sup>도 *Candida tropicalis*와 *Torulopsis sp.*를 혼합배양하여 같은 결과를 확인한 바 있다.

따라서 최종적으로 선발된 *n*-paraffin 자화균주중 Strain No. 6-3, 10, 76의 3균주를 사용, 단독 및 혼합배양시의 균체수율을 비교하였다. 즉, 표 6에서 보는

바와 같이 Strain No. 6-3과 76의 혼합배양에서는 단독 배양과 비교하여 별 차이가 없었으나 Strain No. 10과 76의 혼합배양에서는 단독배양시보다 양호한 결과를 보였다.

Table 6. Effect of the single and mixed culture between *n*-paraffin utilizing yeasts

Strains	Growth	Absorbance(30×dilution)			Packed volume
		20 hrs.	24 hrs.	30 hrs.	
<i>Single culture</i>					
Strain No. 6-3		0.75	0.78	0.88	0.60
Strain No. 10		0.50	0.57	0.72	0.35
<i>C. tropicalis</i> var. KIST 76		0.57	0.68	0.80	0.40
<i>Mixed culture</i>					
Strain No. 6-3 and 10		0.73	0.76	0.80	0.35
Strain No. 6-3 and <i>C. tropicalis</i> var. KIST 76		0.75	0.78	0.87	0.60
Strain No. 10 and <i>C. tropicalis</i> var. KIST 76		0.68	0.70	0.80	0.40

나. *n*-Paraffin자화균주와 ethanol자화균주간의 혼합 배양  
예비실험결과 새로 토양에서 분리한 ethanol자화성균주 Strain No. 76H는 *n*-paraffin자화균주와 혼합배양함으로써 균체수율이 증가됨을 알았다. 따라서 이 ethan-

ol자화성균주와 선정된 *n*-paraffin자화성균주와의 혼합 배양을 시도한 결과, 표 7에서 보는 바와 같이 모든 *n*-paraffin자화균주는 단독배양시보다 ethanol자화균주와 혼합배양함으로써 균체수율은 현저히 증가하고 있음을 재확인하였다.

Table 7. Comparilon of single and mixed culture between *n*-paraffin utilizing yeast and *Trichosporon cutaneum* KIST 76H

Yeast	Growth	Absorbance (30×dilution)			Packed volume	Dry weight (g/l)
		20 hrs.	24 hrs.	30 hrs.		
<i>Single culture</i>						
<i>C. tropicalis</i> KIST 359		0.20	0.34	0.48	0.20	7.30
<i>C. intermedia</i> KIST 120-5-7		0.28	0.45	0.63	0.30	9.10
<i>C. intermedia</i> KIST 728		0.33	0.48	0.67	0.30	9.30
Strain No. 6-3		0.56	0.65	0.76	0.60	11.70
Strain No. 10		0.34	0.40	0.66	0.40	10.20
Strain No. 13		0.39	0.50	0.64	0.30	9.00
Strain No. 45		0.32	0.44	0.65	0.30	9.10
<i>C. tropicalis</i> var. KIST 76		0.37	0.52	0.71	0.30	9.80
<i>Mixed culture</i>						
<i>C. tropicalis</i> KIST 359		0.62	0.70	0.80	0.50	12.04
<i>C. intermedia</i> KIST 120-5-7		0.52	0.66	0.80	0.50	12.15
<i>C. intermedia</i> KIST 728		0.52	0.65	0.80	0.45	11.90
Strain No. 6-3		0.62	0.71	0.83	0.60	13.00
Strain No. 10		0.50	0.62	0.74	0.55	12.45
Strain No. 13		0.53	0.70	0.80	0.35	12.00
Strain No. 45		0.57	0.68	0.81	0.40	12.32
<i>C. tropicalis</i> var. KIST 76		0.60	0.70	0.83	0.63	13.70



다. Fermentor 실험

5 l jar fermentor를 사용하여 *n*-paraffin 자화성균주 Strain No. 76과 6-3의 두효모를 *n*-paraffin 비자화성, ethanol자화성균주 Strain No. 76H와 혼합배양하여 단독배양시와 비교한 결과는 그림 1과 같으며 이 때의 단백질함량은 표 8에서 보는 바와 같다.

즉 Strain No.76과 76H를 혼합배양하였을 때의 건조균체량 및 단백질함량은 각각 18.4 g/l, 58.0%로서 Strain No. 76H 단독배양시의 15.8 g/l, 53.2%에 비하여 16.5% 및 9.0%가 증가하였으며, Strain No. 6-3의 경우도 단독배양시보다 혼합배양하였을 때 건조균체량이나 단백질함량은 다소 증가하였다.

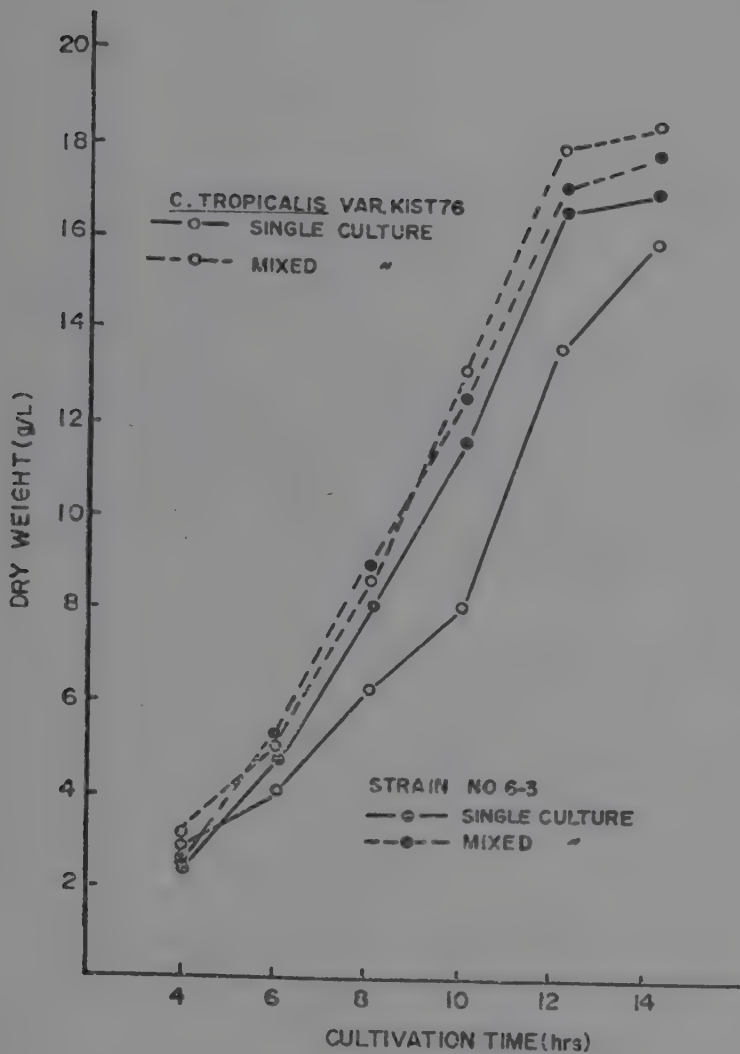


Fig. 1. Growth of single and mixed culture in 5 l jar fermentor.

4. 균주의 분류등정

균주의 동정은 *n*-paraffin자화성균주 Strain No. 76과 *n*-paraffin비자화성이면서 ethanol자화성균주인 Strain No. 76H 두효모에 대해서만 실시하였는 바 그 형태는 그림 2,3과 같으며 생리적특성은 다음과 같다.

Table 8. Protein content of single and mixed cultures

Strains	Protein(%)
<i>Single culture</i>	
Strain No. 6-3	53.2
<i>C. tropicalis</i> var. KIST 76	54.0
<i>Mixed culture</i>	
Strain No. 6-3	56.5
<i>C. tropicalis</i> var. KIST 76	57.0

가. Strain No. 76

Growth in glucose-yeast extract-pepton water: Cells are round to oval, size is (4~6) × (4~8.5) μ. (fig.2, a). A sediment and a thin pellicle are formed.

Growth on glucose-yeast extract-peptone agar: After one month at 25°C the streak culture is cream colored, dull, wrinkled, tough and hairy.

Dalmau plate culture on corn meal agar: Pseudomycellium is abundantly formed and blastospores are present (fig. 2, b).

Fermentation: Glucose, galactose, sucrose, maltose, trehalose and melezeitose are fermented. Cellobiose, lactose, melibiose, raffinose and inulin are not fermented.

Assimilation of carbon compounds: Glucose, galactose, sucrose, maltose, melezeitose, trehalose, L-sorbose, D-xylose, glycerol, D-mannitol, D-glucitol, α-methyl-D-glucoside and salicin are assimilated. Other carbon compounds are not assimilated(6).

Assimilation of potassium nitrate: Absent.

Growth in vitamin free medium: Grow very weakly.

Vitamins stimulating growth: Biotin.

Sodium chloride tolerance: 10~13%(W/V).

Maximum temperature of growth: 40°C.

Splitting of arbutin: Absent.

Production of carotenoid pigment: Not produced.

Production of ester: Not produced.

Production of starchlike compound : Not produced.

Reaction on litmus mik: Changed blue.

Splitting of fat: Positive.

Production of acid: Positive.

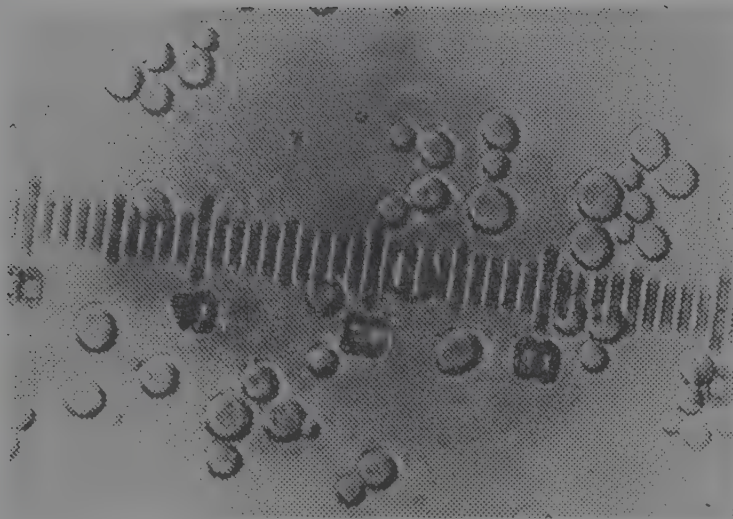
Gelatin liquefaction: Absent.

Urease: Absent.

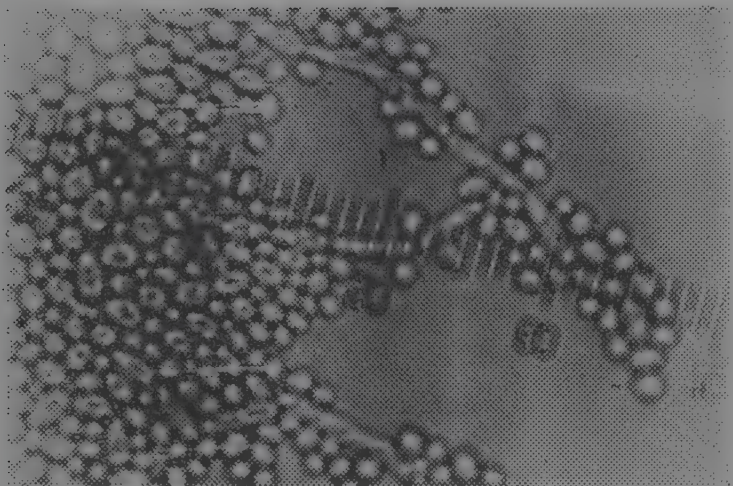
나. Strain No. 76H

Growth in glucose-yeast extract-peptone water: True-





(1)



(2)

Fig. 2. Vegetative cells and pseudomycellium of strain No. 76.

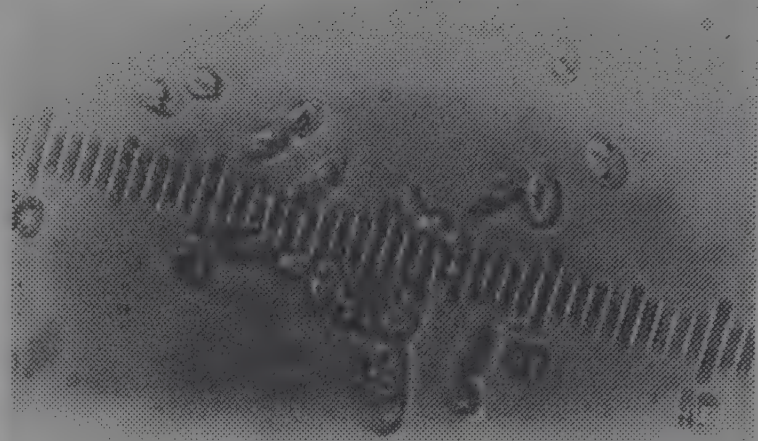
mycellium and arthrospore are always present. Budding cells abundantly formed. Cells are oval to racket shaped, size is usually.  $4.5 \times (6.0 \sim 15.0) \mu$ . (fig. 3). After three days at  $25^{\circ}\text{C}$  a ring and thin pellicle formed and sank in the broth. Sediment is loose.

Growth on glucose-yeast extract-peptone agar: After one month at  $25^{\circ}\text{C}$  the streak culture is yellowish to cream colored, the surface is wrinkled and fringed with mycellium.

Dalmau plate cultures on corn meal agar: True mycellium is always abundant; arthrospores are variable size. Blastospores are arranged in chains.

Fermentation: Negative.

Assimilation of carbon compounds: Glucose; galactose, maltose, cellobiose, trehalose, melibiose, raffinose, soluble starch, L-sorbose, D-xylose, L-arabinose, D-ribose, ethanol, glycerol, erythritol, mannitol,  $\alpha$ -meth-



(1)



(2)

Fig. 3. Vegetative cells and arthrospores of strain No. 76H.

yl-D-glucoside, lactic acid, succinic acid and citric acid are assimilated. Other carbon compounds are not assimilated (6).

Assimilation of potassium nitrate: Absent.

Growth in vitamin free medium: Weak.

Vitamins stimulating growth: Thiamine.

Growth on 50% (w/w) glucose-yeast extract agar: Negative.

Maximum growth temperature;  $40^{\circ}\text{C}$ .

Starch formation: Slightly positive.

Urease: Positive.

Splitting of arbutin: Very slightly positive.

Production of carotenoid pigment: Not produced.

Production of ester: Not produced.

Reaction on litmus milk: Acid coagulated and changed cream color.



Splitting of fat: Slightly positive.  
Production of acid: Positive.  
Gelatin liquefaction: Positive.

이상의 형태적 생리적 성질을 종합하여 검토하면 Strain No. 76은 의균사가 있으며 세포는 출아에 의해서 증식하고 분열자가 없는 점으로 *Candida* 속으로, Strain No. 76H는 균사가 있으며 출아로 증식하고 분열자가 있는 점에서 *Trichosporon* 속으로 분류된다.

*Candida* 속의 Strain No. 76은 nitrate를 자화하지 못하는 점, glucose, sucrose, maltose, galactose, cellobiose를 자화하고 lactose, raffinose, L-rhamnose, erythritol을 자화하지 못하며 39°C에서 생육하고 sucrose를 발효하는 점등이 모두 *Candida tropicalis*와 일치하며 Nakase등<sup>(10)</sup>이 보고한 *Candida tropicalis* form II와 모든 생리적 성질이 일치하지만 ethanol과 succinic acid의

자화능에 차이가 있으므로 본 균주는 *Candida tropicalis* var. KIST 76으로 명명하였다. 한편 *Trichosporon*속에 속하는 Strain No. 76H는 당류의 발효능이 전혀 없는 점, nitrate를 이용하지 못하는 점, glucose, galactose, sucrose, maltose, lactose를 자화하는 점등이 모두 표준 *Trichosporon cutaneum*과 일치하였다.

5. 최적배지조성의 검토

가. 혼합비

*Candida tropicalis* var. KIST 76과 *Trichosporon cutaneum* KIST 76H의 단독 및 혼합배양시의 최적배지조성을 비교검토하기 전에 우선 두균주의 혼합비를 검토하였다.

즉 표 9에서 보는 바와 같이 *Candida tropicalis* var. KIST 76과 *Trichosporon cutaneum* KIST 76H의 혼합비는 4 : 1에서 가장 좋은 결과를 보였다.

Table 9. Effect of mixture ratio of *C. tropicalis* var. KIST 76 and *T. cutaneum* KIST 76H

Growth		Absorbance			Dry Weight g/l
		18 hrs.	24 hrs.	40 hrs.	
Mixture Ratio					
<i>C. tropicalis</i> :	<i>T. cutaneum</i> *				
5	0	0.44*		0.80*	9.60
4	1	0.72		0.97	16.25
3	2	0.58		0.92	14.20
2	3	0.48		0.83	13.10
1	4	0.25		0.73	8.82
0	5	0.10		0.10	1.60
5	0**		0.535**		7.75
4	1		0.745		15.20
3	2		0.700		13.60
2	3		0.625		12.70
1	4		0.135		2.70
0	5		0.060		1.20

\* Medium: Table 1 C. 20×dilution  
\*\* Medium: Table 1 D. 30×dilution

나. 질소원의 종류 및 농도  
질소원중 황산암모늄과 요소의 농도를0.2~0.8% 첨가하여 *Candida tropicalis* var. KIST 76의 단독 및 *Trichosporon cultaneum* KIST 76H와의 혼합배양 결과는 그림 4에서 보는 바와 같다. 즉 황산암모늄의 최적 첨가농도는 단독 및 혼합배양의 경우 공히 0.4~0.6%서 양호하였으며 요소의 경우 첨가농도가 높을 수록 생육은 오히려 감소하였다.  
다. 황산암모늄과 요소의 혼합비  
전보<sup>(11)</sup>에서 황산암모늄과 요소를 동량 혼합사용함으로써 flask배양중 pH의 저하를 감소시킬 수 있었다.

*n*-Paraffin 첨가농도를 3%로 하였을 때 황산암모늄과 요소를 각각 0.2~0.8%, 0.2~0.3%의 범위로 혼합첨가하여 단독배양과 혼합배양시균체의 증식에 미치는 영향을 검토하였다. 즉, 그림 5에서 보는 바와 같이 황산암모늄과 요소의 혼합비는 혼합배양의 경우 4 : 2에서 가장 양호하였으며 단독배양시에는 4 : 3에서 양호하였다.  
라. 유기영양원의 종류 및 농도  
유기영양원으로 yeast extract와 corn steep liquor (spray dried)를 100~600 mg/l의 농도로 첨가하여 단독 배양과 혼합배양시 균체증식에 미치는 영향을 검토한

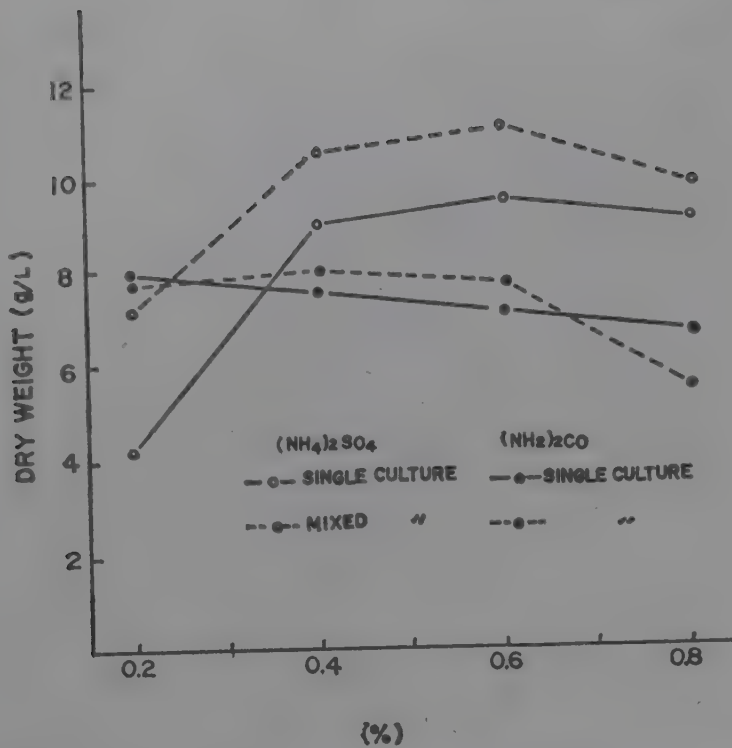


Fig. 4. Effect of nitrogen sources and their concentration on growth of cultures.

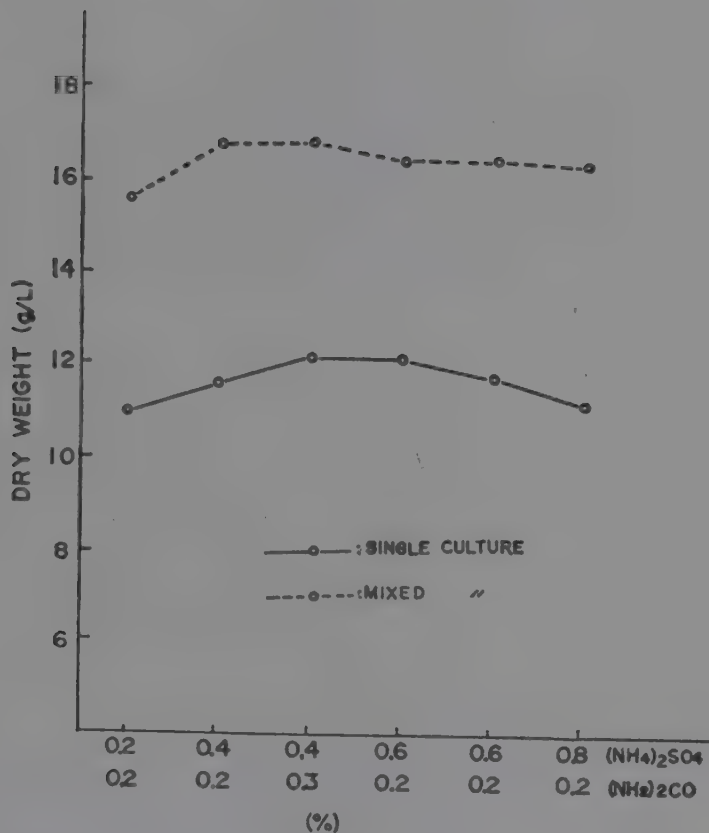


Fig. 5. Effect of mixture ratio of ammonium sulfate and urea on growth of cultures.

결과는 그림 6과 같다. 즉, 유기영양원으로는 yeast extract 보다 corn steep liquor가 양호하였으며 그 첨가 농도는 단독배양의 경우, 600 mg/l까지는 첨가량에 비례하여 균체량도 증가하였으나 혼합배양의 경우에는 400 mg/l 첨가에서 최고치에 달하였으며 그 이상에서는 오히려 감소하였다.

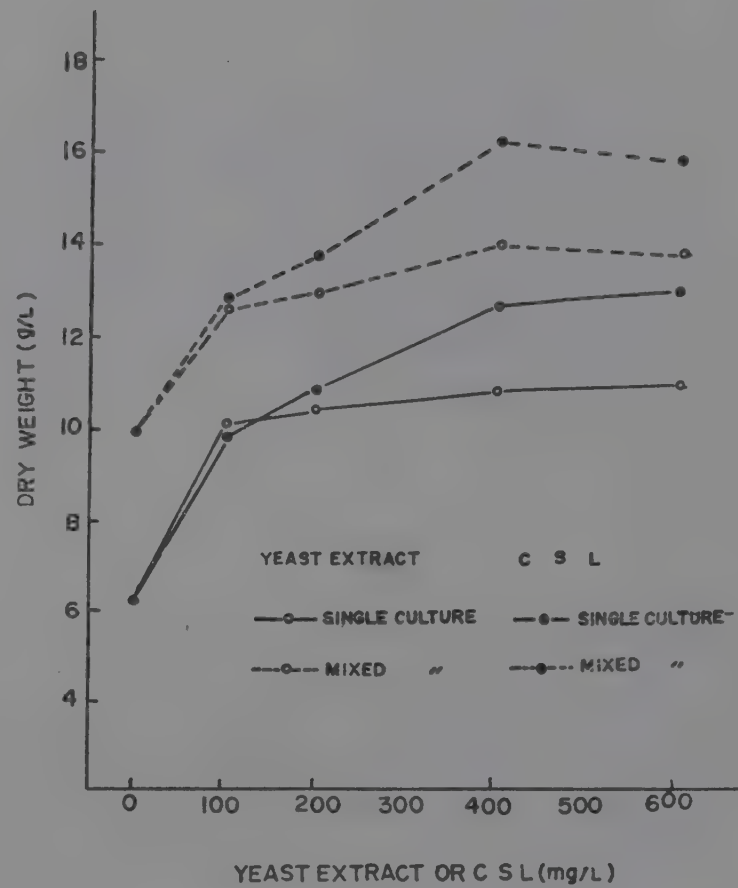


Fig. 6. Effect of yeast extract and corn steep liquor on growth of cultures.

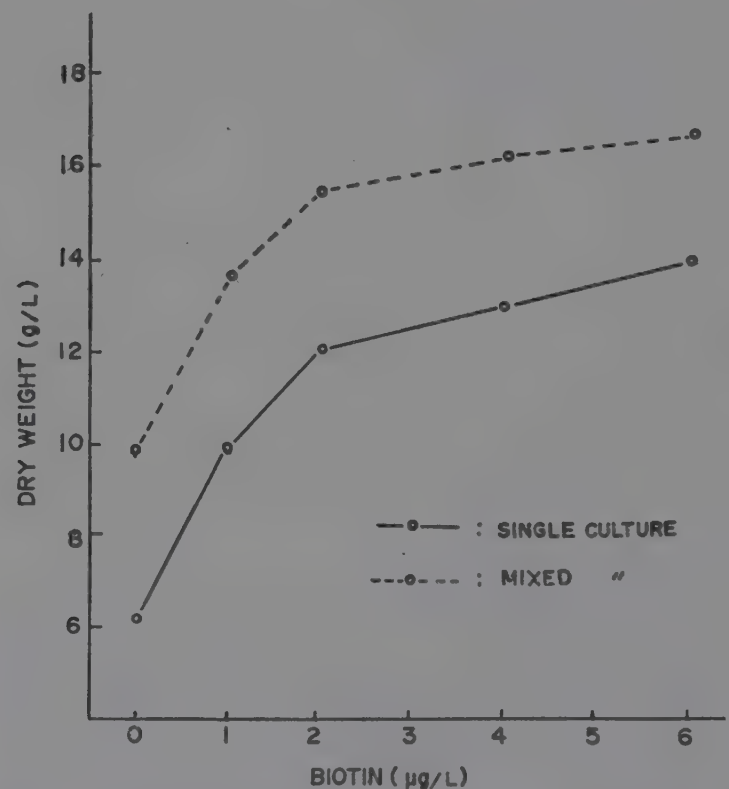


Fig. 7. Effect of biotin on growth of cultures.

마. Biotin 및 thiamine의 첨가효과

*Candida tropicalis* var. KIST 76과 *Trichosporon cutaneum* KIST 76H는 각각 biotin과 thiamine의 요구



주로 확인되었는 바, 이들 비타민을 단일 또는 혼합첨가하여 균체증식에 미치는 영향을 검토하였다. 즉 그림 7에서 보는 바와 같이 biotin의 첨가는 단독 및 혼합배양의 경우, 6  $\mu\text{g/l}$  농도 까지는 첨가량에 비례하여 균체량도 증가하였다. 한편 혼합배양에서 biotin과 thiamine의 혼합첨가는 표 10에서 보는 바와 같이 biotin 2  $\mu\text{g/l}$  첨가에서만 thiamine의 첨가가 다소 효과가 있을 뿐 biotin 4  $\mu\text{g/l}$  이상의 첨가에서는 thiamine의 첨가도 별로 영향을 미치지 못하였다.

Table 10. Effect of mixture ratio of biotin and thiamine. HCl concentration on growth of cultures

Growth		Absorbance (30× dilution)		Dry weight (g/l)
		20 hrs	40 hrs	
Mixture ratio				
Mixed culture				
Biot'n (μg/l)	Thiamine. HCl (μg/l)			
2	0	0.360	0.790	15.40
2	200	0.380	0.800	16.13
2	400	0.380	0.790	16.36
2	600	0.395	0.795	16.78
4	0	0.385	0.800	16.30
4	200	0.350	0.700	15.41
4	400	0.365	0.785	16.35
4	600	0.360	0.790	16.25
8	0	0.375	0.800	16.60
8	200	0.400	0.810	16.80
8	400	0.390	0.800	16.50
8	600	0.400	0.805	16.70

바. 인산의 첨가

전보 (11)에서 배지중에 첨가하는 인산가리와 인산소다를 인산으로 대체할 수 있음을 보고한 바 있다. 따라서 단독 및 혼합배양의 경우 인산의 최적첨가량을 알기 위하여 무첨가에서 1.5 ml/l까지 농도를 변화시켜서 비교한 결과는 그림 8에서 보는 바와 같다. 즉, 단독배양의 경우, 인산의 최적첨가량은 0.6 ml/l이었으며, 혼합배양시에는 0.9 ml/l 일 때 가장 양호하였다. 이 때  $\text{K}^+$ 이온의 공급원으로는 KCl 0.1%를 첨가하였다.

사. 금속이온의 첨가

몇가지 금속이온의 첨가가 단독 및 혼합배양시의 균체증식에 미치는 영향을 검토한 결과는 그림 9, 10 및 표 11에서 보는 바와 같다.

즉 그림 9에서 보는 바와 같이  $\text{Mg}^{++}$  이온의 경우, 단독배양에서는 800 mg/l의 농도까지는 그 농도가 증가

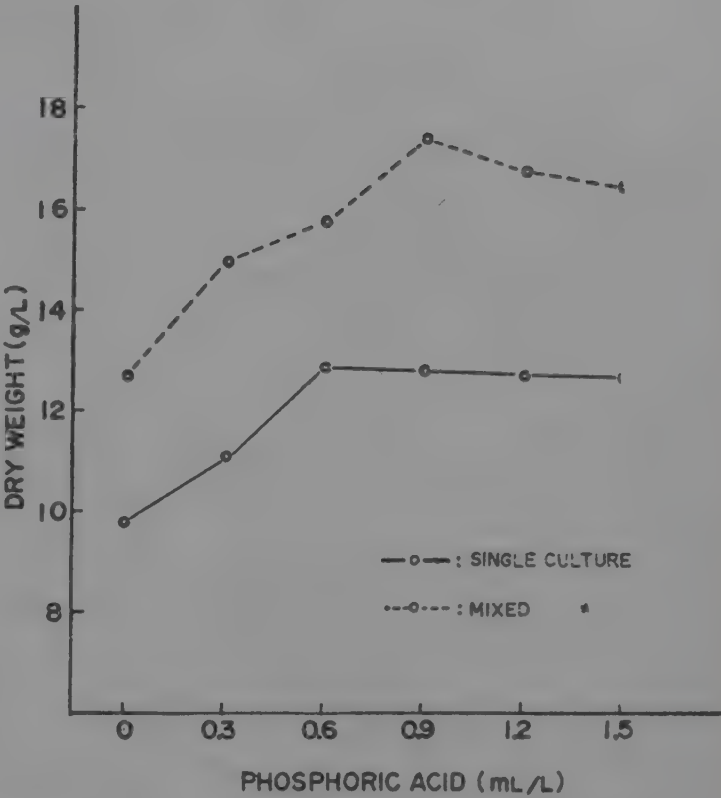


Fig. 8. Effect of phosphoric acid concentration on growth of cultures.

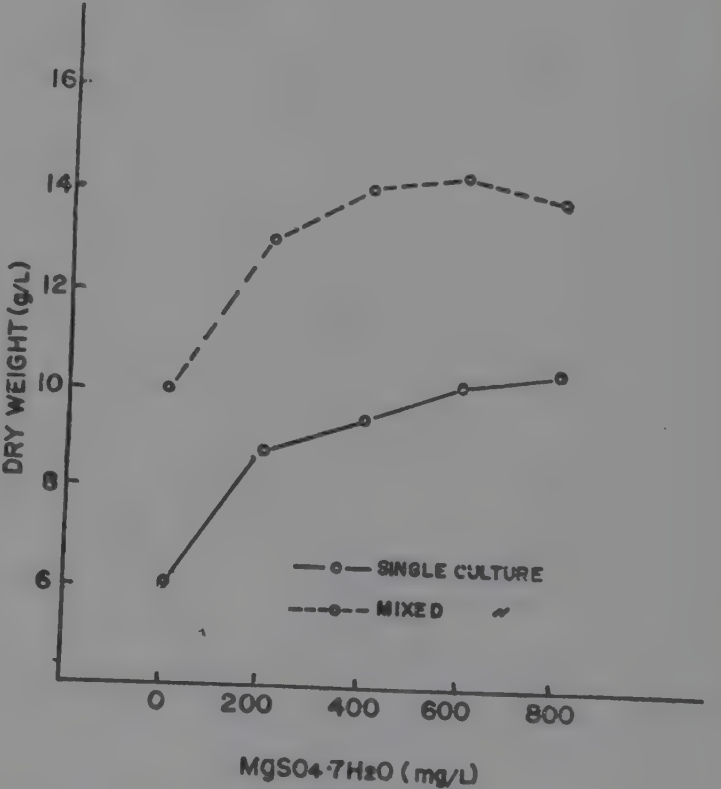


Fig. 9. Effect of magnesium ion concentration on growth of cultures.

할 수록 균체량도 증가하였으나 혼합배양시에는 600 mg/l의 첨가에서 가장 좋은 결과를 보였고 그 이상에서는 오히려 다소 감소하였다. 한편  $\text{Ca}^{++}$ 이온의 경우도 그림 10에서 보는 바와 같이 단독배양에서는 600 mg/l까지는 첨가량의 증가에 따라 균체량도 증가하였으나 혼합배양에서는 200 mg/l의 첨가에서 양호하였다. 또한 표 11에서 보는 바와 같이  $\text{Zn}^{++}$ 이온을 첨가하지 않았을

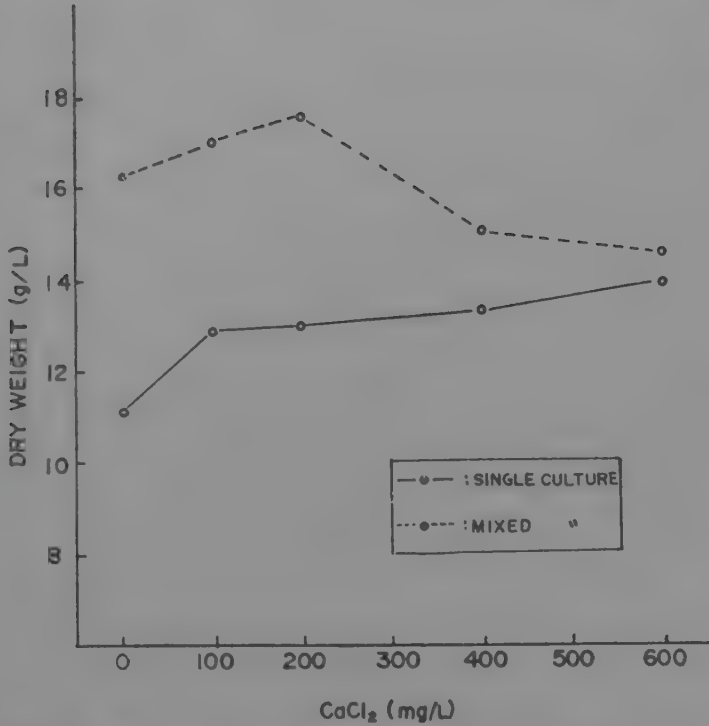


Fig. 10. Effect of calcium ion concentration on growth of cultures.

Table 11. Effect of Fe<sup>++</sup>, Mn<sup>++</sup>, Zn<sup>++</sup> ion concentration on growth of cultures

Growth			Absorbance (30×dilution)		Dry weight (g/l)
			20 hrs.	44 hrs.	
Metal ions (mg/l)					
Single culture					
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	MnSO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O			
0	100	0	0.30	0.710	9.75
10	100	0	0.35	0.725	12.50
20	100	0	0.40	0.740	12.65
50	100	0	0.45	0.760	13.95
100	100	0	0.35	0.780	12.65
100	0	0	0.21	0.700	12.50
100	10	0	0.32	0.720	12.55
100	20	0	0.40	0.750	12.80
100	50	0	0.36	0.770	12.50
100	100	10	0.46	0.800	14.05
100	100	20	0.42	0.770	12.40
100	100	30	0.32	0.740	12.10
Mixed culture					
0	100	0	0.40	0.750	12.85
10	100	0	0.45	0.780	15.60
20	100	0	0.58	0.790	16.30
50	100	0	0.60	0.785	16.40
100	100	0	0.55	0.760	14.45
100	0	0	0.42	0.760	13.95
100	10	0	0.44	0.775	15.15
100	20	0	0.55	0.780	16.00
100	50	0	0.46	0.770	15.40
100	100	10	0.60	0.880	16.40
100	100	20	0.55	0.780	16.05
100	100	30	0.44	0.770	15.45



활성제의 종류에 따라 균체증식에 미치는 영향은 다를 것이 기대되어 계면활성제로서 Tween, Span, Igepal을 각각 0.05%의 농도로 첨가하여 단독 및 혼합배양의 경우를 비교하였다.

표 12에서 보는 바와 같이 단독배양의 경우 Tween 계와 Span계중 Span 60은 저해현상을 보였으나 Span 80은 별영향을 미치지 않았으며 Igepal은 무첨가시 보다 효과가 있었다. 한편 혼합배양의 경우도 Igepal은 무첨가시보다 양호한 결과를 보였고 Tween 80은 생육 저해현상을, Tween 20, Span 60은 오히려 촉진현상을 초래하였다.

자. 소포제의 첨가

Gas oil을 기질로 사용하였을 때와는 달리 *n*-paraffin을 기질로 사용하면 발효중기에 상당량의 거품이 발생되어 발효관리상 난점이 있으며 생육 또한 감소된다.

Table 12. Effect of surfactants on growth of cultures

Growth		Absorbance (30× dilution)		Dry weight (g/l)
		18 hrs.	30 hrs.	
Surfactants				
<i>Single culture</i>				
Tween	20	0.20	0.20	2.10
Tween	60	0.20	0.30	3.40
Tween	80	0.29	0.43	4.43
Span	60	0.27	0.32	2.80
Span	80	0.49	0.70	12.30
Igepal	Co-5	0.53	0.85	13.10
Control		0.25	0.60	12.20
<i>Mixed culture</i>				
Tween	20	0.51	0.82	17.85
Tween	60	0.37	0.73	15.23
Tween	80	0.54	0.60	9.30
Span	60	0.69	0.80	16.38
Span	80	0.58	0.71	14.63
Igepal	Co-50	0.87	0.76	16.50
Control		0.50	0.78	15.80

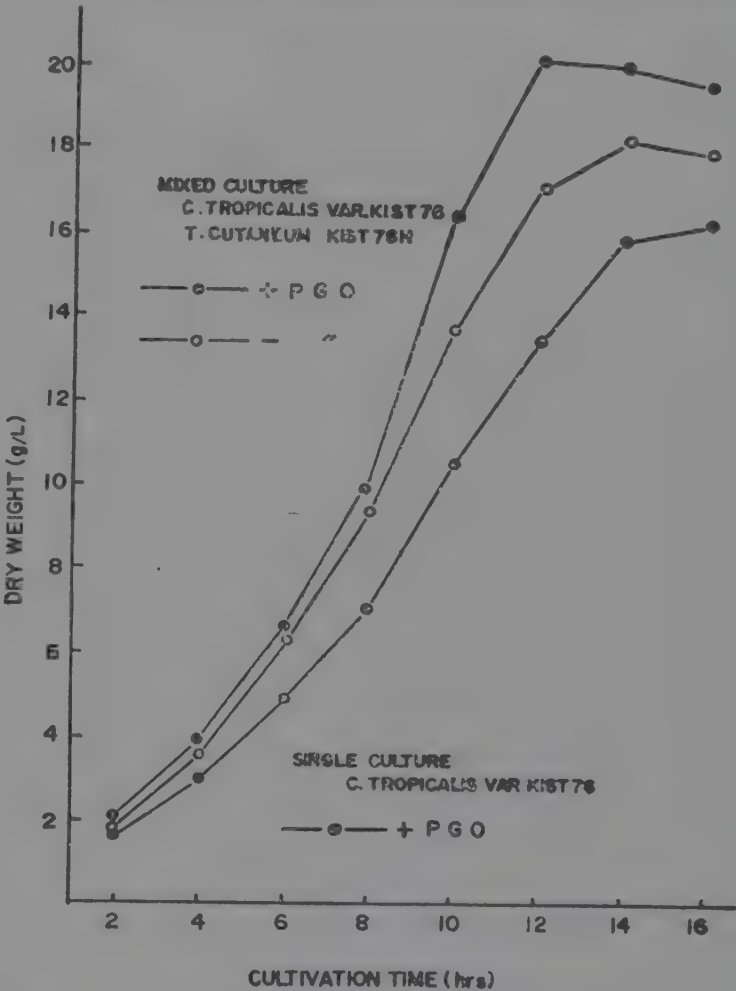
따라서 소포제로서 poly glycer olyate와 antifoam FD-62를 각각 0.05% 첨가하여 이들의 효과를 단독 및 혼합배양시에 비교하였다. 즉 표 13에서 보는 바와 같이 소포제는 antifoam FD-62보다 poly glycer olyate가 양호하였으며 단독 및 혼합배양의 경우 모두 poly glycer olyate의 첨가는 무첨가시보다 현저한 효과를 보였다. 한편 antifoam FD-62는 단독배양에서는 오히려 역효과를 나타냈으며 혼합배양에서는 첨가효과가 다소 인정되었다.

차. Fermentor 실험

Flask배양을 통해서 얻은 최적배지 조성으로 5 l jar

Table 13. Effect of antifoams on growth of cultures

Antifoams	Growth	Absorbance (30× dilution)		Dry weight (g/l)
		18 hrs	30 hrs	
<i>Single culture</i>				
	Poly glycer olyate	0.60	0.81	14.95
	Antifoam FD-62	0.29	0.29	2.20
	Control	0.25	0.60	12.20
<i>Mixed culture</i>				
	Poly glycer olyate	0.76	0.80	19.20
	Antifoam FD-62	0.52	0.81	18.13
	Control	0.50	0.78	15.80



Fig' 11. 5 l-jar fermentor experiment under the best medium condition.

Medium for single culture: *n*-paraffin 3(%), urea 0.3, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.4, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0.06, KCl 0.1, MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 0.08, CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 0.06, FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 0.05, Mn-SO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O 0.02, ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 0.01, PGO 0.05, corn steep liquor 0.04

Medium for mixed culture: Same as above except urea 0.2(%), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0.09, MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 0.05 and CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 0.02.

fermentor를 사용하여 단독 및 혼합배양시의 균체량을 경시적으로 비교한 결과는 그림 11에서 보는 바와 같다. 즉, 최적배지조성에서 단독배양하였을 때의 균체수율은 배양 16시간 후에 16 g/l에 달하였으며 혼합배양시에는 배양 12시간만에 20 g/l에 달하였다. 한편 혼합배양의 경우 poly glycer olyate를 첨가하지 않으면 14시간 배양후에 18 g/l에 달하였다.

## 요 약

국내외에서 수집한 유침 및 유전지대의 토양시료에서 *n*-paraffin자화성균주와 ethanol자화성균주를 분리하여 혼합배양을 시도하였고 선정된 균주에 대해서는 동정과 아울러 최적배지조성을 검토하였다.

최종적으로 선정된 균주중 *n*-paraffin자화성균주(Strain No. 76)는 *Candida tropicalis* var. KIST 76으로, ethanol자화성균주 (Strain No. 76H)는 *Trichosporon cutaneum* KIST 76H로 동정되었다.

최적배지조성에서 *Candida tropicalis* var. KIST 76을 단독배양하였을때 건조균체량은 배양 16시간 후에 16 g/l(대기질당 수율 71.1%), 이때의 단백질함량은 53.4%였으나 *Candida tropicalis* var. KIST 76과 *Trichosporon cutaneum* KIST 76H와 혼합배양하면 배양 12시간 후에 건조균체량은 20 g/l(대기질당 수율 88.8%), 단백질함량은 58.0%로 증가하였다.

## 참 고 문 헌

1) 권태완, 민태익, 박용, 변유량 : 한국식품과학회지, 2, 56 (1970).

- 2) 박용, 민태익, 변유량, 권태완 : 한국식품과학회지, 2, 61 (1970).
- 3) 변유량, 권태완 : 한국미생물학회지, 9, 95 (1971).
- 4) 이용현, 변유량, 권태완 : 한국식품과학회지, 4, 200 (1971).
- 5) 변유량, 권태완, 지규만, 김춘수 : 한국식품과학회지, 4, 752 (1972).
- 6) Lodder, J.: *The Yeasts-A Taxonomic Study*, North-Holland Pub. Co., Amsterdam (1971).
- 7) 武田 勲等 : 日本特許出願公告, 昭 40~20667 (1965).
- 8) Miller, T.L. and M.J. Johnson: *Biotech., Bioeng.*, 8, 549, 567 (1966).
- 9) 권태완 등 : 단세포단백질의 국내생산에 관한연구 (2) 한국과학기술연구소, 서울(1970).
- 10) Nakase, K., et al.: *J. Appl. Microbiol.*, 18, 349 (1969).
- 11) 권태완 등 : 단세포단백질의 국내생산에 관한연구 (4), 한국과학기술연구소, 서울(1972).
- 12) 武田 勲等 : 日本特許出願公告, 昭 40~24511 (1965).
- 13) 井口 喬等 : 日本特許出願公告, 昭 40~20666 (1965).
- 14) Otsuka, S.L., et al.: *J. Gen. Microbiol.*, 12, (1966).
- 15) Tanaka, A., et al.: *J. Ferm. Technol.*, 45, 1156 (1967).
- 16) Aiba, S.V., et al.: *J. Ferm. Technol.*, 47, 203 (1969).



## 송농香味成分에 關한 研究

### 2. 송농香氣成分中 pyrazine 및 carbonyl 化合物에 關하여

최 흥 식 · 남 주 형 · 김 택 제 · 권 태 완

식량자원연구실 · 분석실

한국과학기술연구소

(1975 년1 월 20 일)

## Studies on Soong-Neung Flavor

### 2. Identification of Some Volatile Pyrazine and Carbonyl Compounds of Soong-Neung (extract of cooked and roasted rice)

by

Hong-Sik Cheigh, Joo-Hyung Nam, Taeck-Jae Kim\* and Tai-Wan Kwon

Food Resources Lab, and Analytical Lab.\*

Korea Institute of Science and Technology,

Seoul, Korea

(Received January 20, 1975)

#### Abstract

Soong-Neung is a Korean traditional beverage served after meals and is made from cooked and roasted rice produced on the bottom of the container during the rice cooking process. The volatiles from the extract of cooked and roasted rice were separated into pyrazine and carbonyl fractions and qualitatively investigated. The pyrazine fraction was characterized by gas chromatography and combined gas chromatography-mass spectrometry and five pyrazines were positively identified. Pyrazine compounds identified are 2-methylpyrazine, 2,3-dimethylpyrazine, 2,5-dimethylpyrazine, 2-ethyl-5-methylpyrazine and 2-ethyl-3-methylpyrazine. Carbonyls were converted to their 2,4-dinitrophenylhydrazones and identified by gas chromatography, combined gas chromatography-mass spectrometry and thin layer chromatography. Acetaldehyde, propionaldehyde, iso-butyraldehyde and iso-valeraldehyde were positively identified in the carbonyl compounds. The aroma of the fractions identified as 2,3-dimethylpyrazine and 2,5-dimethylpyrazine had a nut-like or roasted cereal-like flavor, which is one of the characteristic flavors of Soong-Neung.

#### 서 론

송농의香氣는炊飯中 취반용기의 저변에서 형성된 누른밥에서 유도된 것이므로, 쌀을 구성하고 있는 특정성분이熱(120~160°C)에 의하여分解 또는分解物의再結合反應에 의하여生成된加熱香氣라고 할 수 있다.

송농의香味成分에 관한研究중 前報에서는 밥알의

熱分析和 취반시 취반온도에 따라 생성되는 누른밥의 주요화학적성분 변화를 살펴본 바 있다. 그결과熱分析에서 2차 水分蒸發에 의한 吸熱과 重量減少 현상이 130°C 부근에서 나타났고, 각 주요성분의 함량도 이때부터 서서히 변화하였으며, 160°C 부터 carbonyl 化合物, 總酸 그리고 phenol 化合物 등의 휘발성 성분이 급증하고 있었다. 또한 송농중류액의 UV 吸光特性을 살펴본 바, 취

반온도의 상승에 따라 273 m $\mu$  부근에서  $\lambda_{max}$ 를 갖는 化合物의 증가를 注目할 수 있었고 이는 위의 揮發性 成分의 증가와 一致하고 있었다.

本報에서는 前報<sup>1)</sup>에 이어 黍糯의 香味成分에 있어서 揮發性 劃分中 pyrazine 化合物과 carbonyl 化合物에 대하여 살펴 보았다. Pyrazine 化合物은 roasted barley, coffee, roasted peanut, bread, potato chip 등에서 중요한 香氣成分의 하나로 알려지고 있으며, nut-like flavor, earthy flavor, toasted flavor 등의 특유한 香氣를 지니고 있다<sup>(2,3)</sup>. 그리고 carbonyl 化合物은 加熱處理를 하는 모든 식품, 특히 穀類의 焙燒香氣와 깊은 關係를 지니고 있으며<sup>(2,4)</sup> 누른밥의 경우에서도 熱分解 溫度의 상승에 따라 carbonyl 化合物의 增加가 顯著하였음은 이미 앞에서 지적한 바 있다.

本報에서는 黍糯의 휘발성 香氣成分中 pyrazine 및 carbonyl 化合物을 溶매추출 또는 유도체로 만든 후, 이를 gas chromatography(GC), GC-mass spectrometry(MS), thin layer chromatography(TLC) 등의 방법으로 分離同定하였으므로 그 結果를 보고하고자 한다.

## 실험재료 및 방법

### 1. 실험재료

실험에 사용된 재료는 市販 京畿米 上等品으로, 同 실험재료의 一般성분 조성은 前報와 같다<sup>(1)</sup>.

### 2. 표준黍糯시료의 調製

직경 23 cm의 알미늄 솥에 京畿米 250 g을 취하고, 물 370 ml을 加하여 transformer 85 V에 연결된 1 kw 용량의 heater로 직접 가열하여 炊飯하였다. 이때 용기저변의 온도가 125°C에 달할 때까지 쌀밥을 열분해시킨 후, 즉시 쌀밥부분을 제거하고 남은 누른밥에 증류수 500 ml를 가하여 1 회分の 표준黍糯시료를 調製하였고, 필요에 따라 이를 반복 하였다.

### 3. 휘발성 pyrazine 化合物의 分離

위의 표준黍糯시료를 flask(1l)에 옮기고 Fig.1의 장치(Rotary flash evaporator를 改造함)를 사용하여 질소개스流入(60~100 ml/min), 50°C에서 減壓증류하여 低揮發性香氣成分을 ice-water trap (Fig. 1의 "G")에 응축시켜 1 회에 150 ml 정도의 증류액을 얻었다. 이어 새로운 시료를 이용한 이와 같은 조작을 반복하여 얻은 동증류액 20 l를 Reineccius<sup>(5)</sup> 및 Koehler<sup>(13)</sup>의 방법에 따라 dichloromethane(Merck製)으로 liquid-liquid extraction한 다음, sodium sulfate(anhydrous)를 처리하여 잔유분을 제거시키고 이를 1~4°C를 유지하는 ice-water bath에서 減壓下에 용매를 휘발시켜 2 ml 정도로 농축시켰다. 농축한 시료(in 50 ml round flask)는 nitrogen gas를 충전, 2~5°C를 유지하는 냉장고에 보관하면서 분석

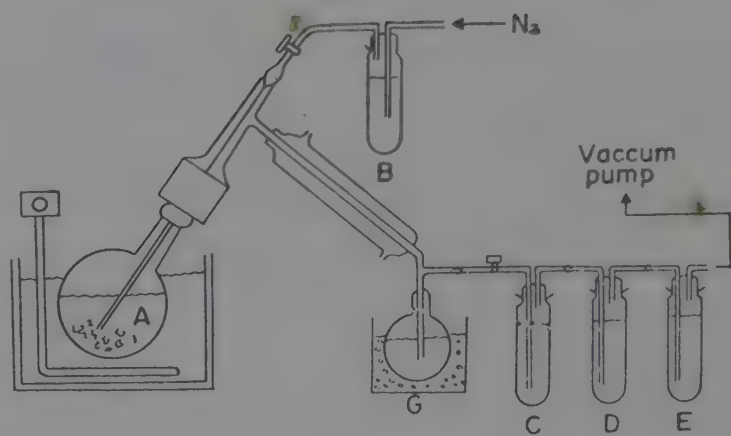


Fig. 1. Distillation apparatus for trapping volatile pyrazine and carbonyl compounds

A: Soong-Neung sample

B: Washin flask containing 2,4-DNP soln.

G: Collecting trap for pyrazine fraction

C,D,E: Trapping flask for carbonyls containing 2,4-DNP soln.

에 사용토록 하였다.

### 4. Pyrazine 化合物 획분의 GC 및 GC-MS 분석

추출, 농축된 pyrazine 化合物의 획분 10  $\mu$ l를 직접 GC에 注入하였고, 이때 GC 분석기기 조건은 Table 1과 같이 하였으며, 이어 elution pattern과 각 peak의 retention time을 standard pyrazine 化合物(Pyrazine Specialist, U.S.A.)의 그것과 비교하였다. 그리고 GC-MS에 의한 同定은 다음과 같이 행하였다.

Table 1. Analytical condition of gas chromatography of low volatile flavor(pyrazine compounds) fraction from Soong-Neung

Column: 40'  $\times$   $\frac{1}{16}$ ' S.S., 10% Carbowax 20 M on Chromosorb W(80/100 Mesh)  
Temp.(Programmed), 100~225°C  
Program rate: 4°C/min.

Detector: FID

Instrument: Varian Aerograph, Model 204-IC

Carrier gas: N<sub>2</sub>(at 9 ml/min), Fuel gas:H<sub>2</sub>(at 15 ml/min), air(300 ml/min)

Detector Temp: 250°C

Injection Temp: 200°C

Chart Speed: 20 in./hr, Sensitivity: 10<sup>-11</sup> A/mV

즉 사용한 GC는 Varian Aerograph Model 1700이며 이때의 column 및 조작조건은 Table 1의 그것과 同一하게 실시하였다. 그리고 MS는 Finnigan Model 1015이며, GC column에서 분리된 유출분을 직접 MS에 연결하여 주입되도록 설치하였다. 이때의 MS range는 10~250이고 ionization current 및 electron voltage는 각각 250  $\mu$ A와 75 eV이며 scannig time은 10초이었다. 이에서 얻은 spectrum을 표준물질의 것 또는 standard



spectra (API발행)<sup>(6)</sup>와 비교하거나 parent 및 fragment의 ion composition의 해석으로 同定하였다.

### 5. 휘발성 carbonyl 化合物의 分離

低揮發性 香氣成分 分離時와 同時에 실시하되, Fig. 1의 장치와 같이 2,4-dinitrophenylhydrazine 용액(2 g/1l, 2N HCl)이 담긴 3개의 反應 trap을 연결하여, 증류되어 나오는 휘발성 carbonyl 化合物을 2,4-dinitrophenylhydrazones(2,4-DNPHs) 유도체로 만들었으며, 새로운 승농시료로서 이러한 조작을 반복하여 Fig. 1의 C, D, E trap에 침전이 생길 때까지 행하였다. 이를 carbonyl-free chloroform으로 liquid-liquid extraction 하였고 다시 chloroform을 flash evaporator로 날려 보내어 2,4-DNPHs를 얻었다. 이때 未反應의 2,4-dinitrophenylhydrazine은 Schwartz<sup>(7)</sup>의 방법으로 제거시켜 순수한 2,4-DNPHs를 얻은 후, 이를 GC, GC-MS, TLC 등의 분석용 시료로 사용하였다.

### 6. 2,4-DNPHs의 GC, GC-MS 및 TLC 분석

위의 2,4-DNPHs와 표준물질(Eastman Kodak Co., U.S.A.)의 2,4-DNPHs의 GC 분석은 Stephens의 방법<sup>(8)</sup> 및 flash exchange 방법<sup>(9)</sup>에 따라 실시하였으며, column 조건은  $7' \times \frac{1}{8}''$  S.S., Porapak R, Column 온도는 50~190°C(6°C/min.)이고 carrier gas는 N<sub>2</sub>(30 ml/min.), fuel gas는 H<sub>2</sub>(30 ml/min.)이며 이외에는 Table 1의 GC 분석조건에 준하였다.

그리고 GC-MS에 의한 分離 및 同定은 앞에서 言及한 pyrazine 化合物의 경우와 同一하게 실시하되, MS에 연결된 GC Column 조건은 위의 2,4-DNPHs의 GC 분석조건에 준하였다.

다음 2,4-DNPHs의 TLC 분석은 chromatoplate(0.25 mm 두께의 Silica gel G)에 33.3%의 Carbowax 400을 포화시키고 이를 105°C에서 2시간동안 활성화시켰다. 여기에 2,4-DNPHs(chloroform에 녹임)을 spotting하였고, 이때 표준 Alkanals(Eastman Kodak Co.)도 함께 spotting 하였으며 light petroleum(b.p. 100-120°C)으로 전개한 후, 10% alcoholic KOH로 발색시켰다.

### 7. Pyrazine 및 carbonyl 化合物의 官能檢査

GC 분석조건에서 pyrazine 및 carbonyl 化合物 共히 다음과 같은 Dravnieks<sup>(33)</sup> 및 Broderick<sup>(34)</sup> 등의 방법에 따라 관능검사를 실시하였다. 장치는 1:1 splitter (Varian Aerograph, U.S.A.)를 GC Column 下部(마지막 부분)에 연결하여 Splitter의 한쪽은 FID detector에, 다른 한쪽은 Sniffing part로 연결하여, 4사람의 훈련된 검사요원에 의해 chromatogram 상에 나타난 peak와 대조하면서 관능검사를 실시하였다.

## 결과 및 고찰

### 1. 低揮發性 香氣成分중 pyrazine 化合物의 分離 및 同定

승농의 香氣成分중 本實驗의 ice-water trap에서 얻은 증류액(liquid phase; low volatile flavor)은 그 自體가 비교적 승농향기에 가까웠다. 이를 dichloromethane으로 추출하고 그 추출액 1 drop를 filter paper에 spotting한 후 용매를 날려 보내고 다시 동 香氣成分을 확인해본 바 filter paper에는 승농과 유사한 香氣가 그대로 殘存하고 있었다.

食品加熱香氣 成分중에서 pyrazine 化合物의 分離는 atmospheric(혹은 vaccum) steam distillation, 그리고 atmospheric(혹은 vaccum) solvent distillation 한 후, 이를 酸性區分 및 鹽基性區分의 순서로 분획하고, 이 鹽基性區分에서 적절한 용매를 선정, pyrazine 化合物을 抽出 分離한다<sup>(3)</sup>. 그리고 추출용매로 사용되는 것은 dichloromethane, hexane, pentane, diethyl ether 및 carbon disulfide로 알려지고 있다<sup>(3,10,11)</sup>.

本研究에서는 第1 단계로서 減壓증류하여 얻은 증류액을 Koehler 등이 취한 방법<sup>(13)</sup>과 같이 직접 dichloromethane으로 추출 분획하였다. 이때 추출을 위하여 hexane, ethyl ether 등의 용매를 사용해 보았으나 dichloromethane보다 더 좋은 結果를 얻지 못하였다.

溶媒에 의하여 抽出, 濃縮된 시료의 GC 분석에서 시도한 Column 충전제는 thermal Stability가 良好하고 polar liquid phase type인 carbowax로서, Manley<sup>(11)</sup> 및 木下<sup>(12)</sup>들도 이를 이용한 바 있다. 이때의 column condition은 ①  $5' \times \frac{1}{8}''$  S.S., 20% Carbowax 20 M on Chromosorb W(80/120 mesh) 및 ②  $11' \times \frac{1}{8}''$  S.S., 10% Carbowax 20 M on Chromosorb W(80/120 mesh)이었고 이외의 조건은 Table 1에 준하였는데, 이와같은 조작조건에서 얻은 chromatogram을 보면 ①은 53개의 peak를, ②는 55개 이상의 peak를 확인하였으며, 전체적인 elution pattern의 resolution은 ①보다 ②가 더 좋은 결과를 보였다.

그리고 같은 Carbowax 20 M을 column 충전제로 사용하되, column size(Solid coated open tubular column)를 달리하여 Table 1과 같이 GC 분석한 결과, 대단히 良好한 resolution을 얻었고 57개 이상의 peak를 分離할 수 있었으며, 그 전형적인 chromatogram의 한 예는 Fig. 2(retention time 70分 이후는 除外)와 같다. 따라서 이후의 分離 및 同定을 위한 GC 분석 조건은 Table 1에 의하여 실시하게 된 것이다.

이와같은 方法에 의하여 이루어진 시료의 GC chrom-

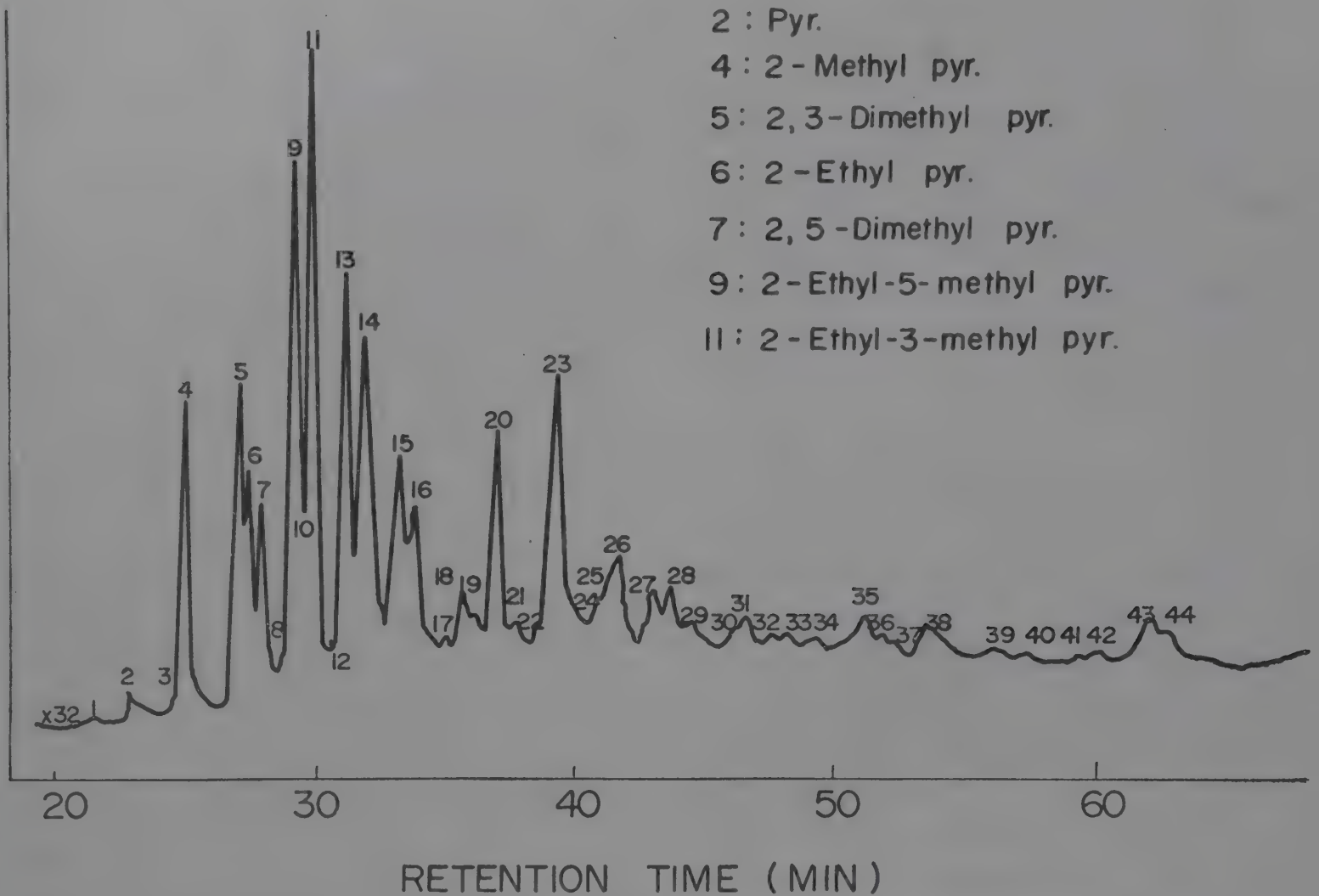


Fig. 2. Gas chromatogram of the volatile pyrazine compound fraction isolated from Soong-Neung.

atogram(Fig. 2)과 Standard pyrazine 化合物의 chromatogram을 서로 比較해 본 결과, 전자와 후자의 elution pattern은 대단히 유사하였고 이들의 relative retention time에 의하여 잠정적으로 9개의 pyrazine 化合物을 확인할 수 있었다(Table 2 참조).

한편 GC-MS에 의하여 확인된 pyrazine 化合物 역시 Table 2와 같고, Fig. 3은 同定된 2,3-dimethylpyrazine

Table 2. Pyrazine compounds of low volatile fraction from Soong-Neung

Peak No. (GC)	Identified compounds	Method of Identification
2	Pyrazine	GC
4	2-Methylpyrazine	GC, GC-MS
5	2,3-Dimethylpyrazine	GC, GC-MS
6	2-Ethylpyrazine	GC
7	2,5-Dimethylpyrazine	GC, GC-MS
8	2-Methoxy-3-methylpyrazine	GC
9	2-Ethyl-5-methylpyrazine	GC, GC-MS
11	2-Ethyl-3-methylpyrazine	GC, GC-MS
12	2-Methoxy-3-ethylpyrazine or 2-Methoxy-3-isopropylpyrazine	GC

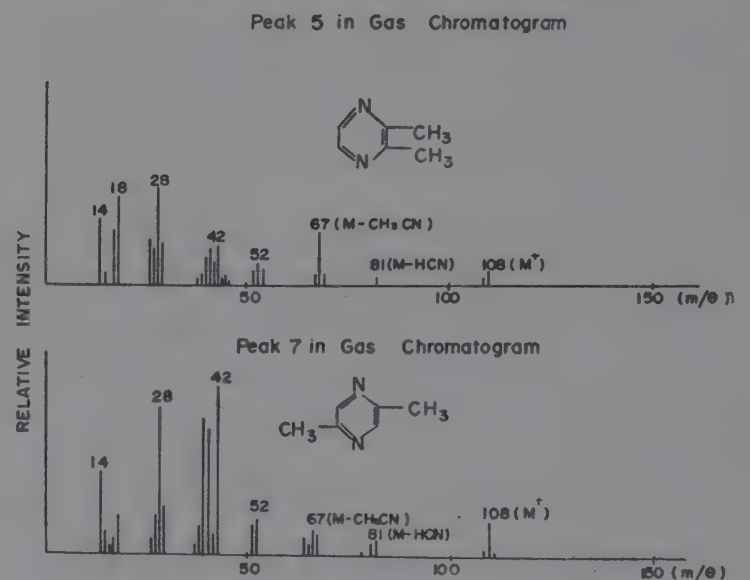


Fig. 3. Mass spectrum of 2,3-dimethylpyrazine and 2,5-dimethylpyrazine.

및 2,5-dimethylpyrazine의 mass spectra로써, GCM-MS 분석의 한 예이다. GC 분석에서 추정된 총 9개의 pyrazine 化合物중 2-methylpyrazine, 2,3-dimethylpyrazine, 2,5-dimethylpyrazine, 2-ethyl-5-methylpyrazine 그리고 2-ethyl-3-methylpyrazine 등 5개의 pyrazine 化合物이 同定되었다. Dichloromethane으로 추출 분리된 본회분에서, 이상의 확인된 수개의 pyrazine 化合物 이외의



其他 미확인된 化合物들은 앞으로 더욱 究明되어야 할 것이다.

이와같은 alkylpyrazines 은 지금까지 加熱食品 특히 cocoa<sup>(5,14)</sup>, coffee<sup>(15)</sup>, roasted barley,<sup>(16,18)</sup> potato chip<sup>(10,19)</sup>, roasted pecan<sup>(17)</sup>, popcorn<sup>(23)</sup> 등의 기호식품에서 분리 확인되었을 뿐만 아니라, roasted sesame<sup>(11,12)</sup>이나 cooked beef<sup>(20)</sup> 의 여러가지 식품<sup>(3)</sup>에서 分離 同定되고 있다. 이들 alkylpyrazines 등의 pyrazine 化合物들은 加熱도중 食品성분계내에 存在하는 아미노酸과 糖의 縮合反應등에 의한 것으로 알려지고 있으며<sup>(13,21)</sup>, 그 추정 mechanism 에 대해서는 이미 Hodge<sup>(22)</sup> 및 Maga<sup>(3)</sup> 등에 의해서 상세히 보고된 바 있다.

한편 GC 분석조건에서 확인된 香氣의 특성을 보면, Fig. 2 의 peak ④(2-methylpyrazine)는 신선한 풀냄새, ⑤(2,3-dimethylpyrazine) 및 ⑥(2-ethylpyrazine)은 곡물 볶은 냄새 또는 탄 냄새, ⑦(2,5-dimethylpyrazine)은 구수한 냄새, ⑨(2-ethyl-5-methylpyrazine) 및 ⑪(2-ethyl-3-methylpyrazine)은 옅은 용매냄새, ⑬(?)은 흙냄새, ⑮(?)는 타는 냄새, ⑰(?)은 두엄냄새 그리고 ⑲(?)에서는 날롱 냄새가 나타났고 기타는 특징있는 香을 확인할 수 없었다. 특히 2,3-dimethylpyrazine, 2,5-dimethylpyrazine 및 peak ⑥(2-ethylpyrazine?)의 획분들은 옅은 탄냄새 또는 구수한 냄새를 지니고 있어서

注目의 대상이 되었다. 그리고 이와같은 사실은 potato chip 의 2,5-dimethylpyrazine 및 2-ethylpyrazine 획분에서 roasted peanut 과 같은 구수한 香氣를 확인하였다는 Deck 등의 보고<sup>(19)</sup>와도 유사한 결과라고 할수 있었다.

## 2. Carbonyl 化合物의 分離 및 同定

2,4-DNPHs 로 전환된 carbonyl 化合物의 GC 분석은 2,4-DNPHs 를 직접 분석하는 direct gas chromatography 방법<sup>(25,26)</sup>이나, Rall<sup>(9)</sup> 등의 방법인  $\alpha$ -ketoglutaric acid 를 사용하여 free volatile carbonyls 을 분석하는 flash exchange gas chromatography<sup>(8,24)</sup> 등이 잘 알려져 있다. 本實驗은 後者の 方法에서 비교적 좋은 결과를 얻었으므로 이에 준하여 실시하였다.

그리고 GC 분석을 위한 column 조건을 검토하기 위하여 먼저 Jones<sup>(24)</sup> 의 보고에 따라  $20' \times \frac{1}{4}''$  Cu, 8%  $\times$  F-11 50 및 12% QF-1 on Chromosorb W 를 각각 column 온도 100°C isothermal 조건에서 실시하였다. 그결과 19개 内外의 peak 가 깨끗이 分離되었다. 그러나  $7' \times \frac{1}{8}''$  S.S., Porapak R column 에서 비교적 前者보다 좋은 결과를 얻었으므로 이후 2,4-DNPHs 의 GC 분석은 이 조건에 의하였으며, 이때 37개 이상의 peak 를 분리할 수 있었고 그의 chromatogram 은 Fig. 4 와 같다. 그리고 Table 3 과 같이 잠정적으로 8개의 carbonyl 化

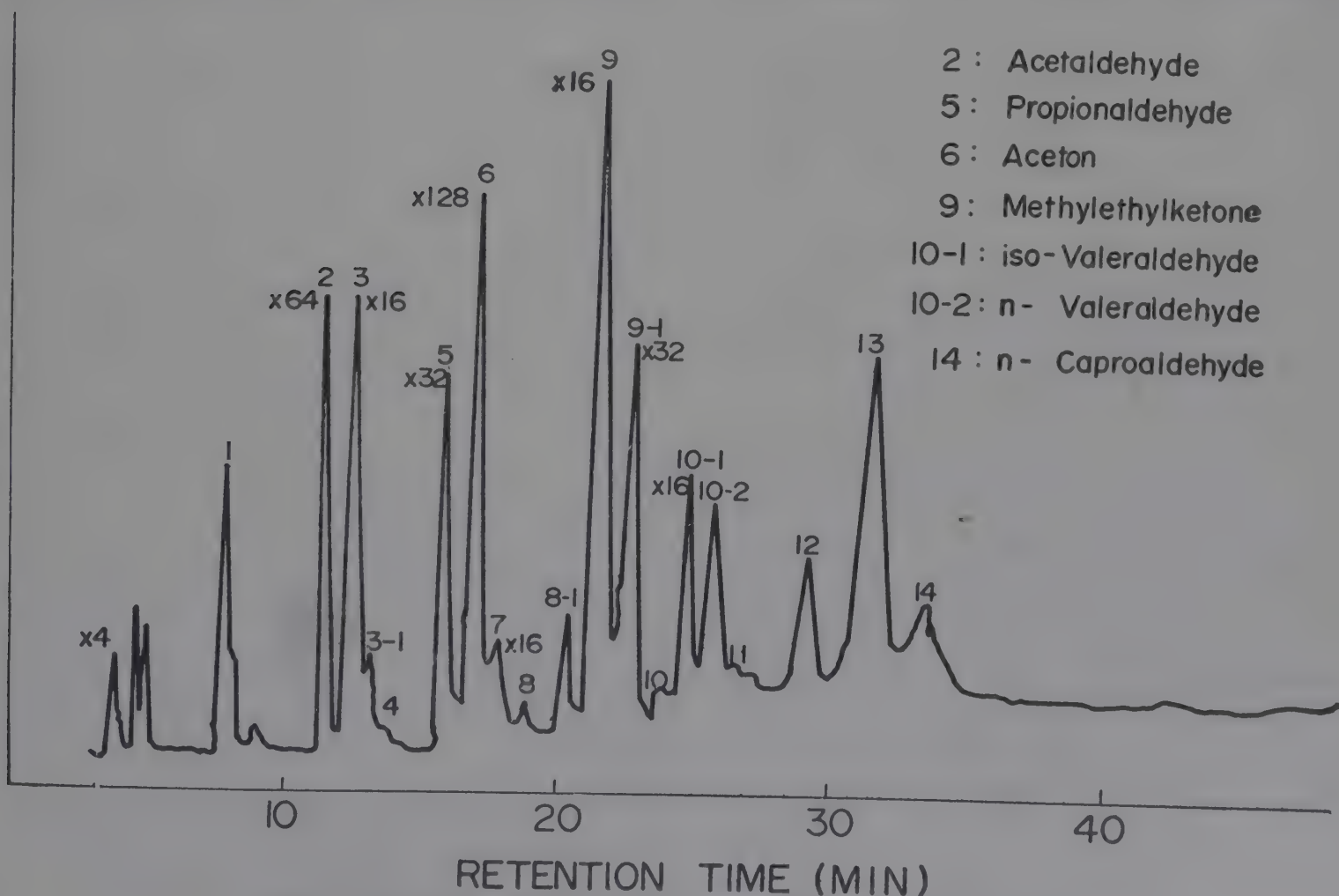


Fig. 4. Gas chromatogram of 2,4-DNPHs of Soong-Neung flavor.

化合物을 추정하였다.

한편 GC-MS에 의하여 얻은 Spectrum을 표준물질의 spectrum 또는 standard spectrum<sup>(6)</sup>과 비교하거나 ion composition의 해석으로, GC에서 추정된 8개의 carbonyl化合物중 acetaldehyde, propionaldehyde, iso-butylaldehyde 및 iso-valeraldehyde를 확인할 수 있었다. 이때 얻은 spectrum중 acetaldehyde와 propionaldehyde의 예를 보면 Fig. 5와 같다.

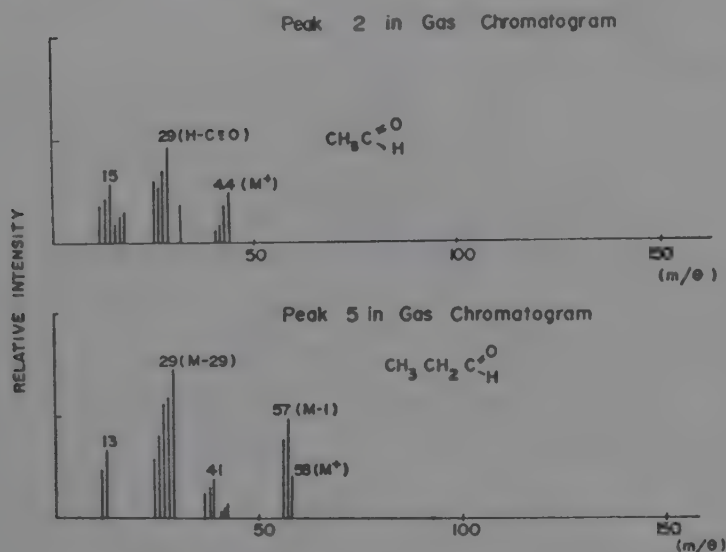


Fig. 5. Mass spectrum of acetaldehyde and propionaldehyde.

Table 3. Carbonyl compounds of volatile fraction from Soong-Neung

Peak No. (GC)	Identified compounds	Method of Identification
2	Acetaldehyde	GC, GC-MS, TLC
5	Propionaldehyde	GC, GC-MS, TLC
6	Acetone	GC
8	iso-Butylaldehyde	GC, GC-MS
9	Methylethylketone	GC
10-1	iso-Valeraldehyde	GC, GC-MS
10-2	n-Valeraldehyde	GC, TLC
14	n-Caproaldehyde	GC, TLC

그리고 TLC 분석은 여러가지 방법중에서 light petroleum을 展開劑로 사용하고, Silica gel plate에 Carbowax를 포화시켰을 때 특히 잘 분리되었다. Fig. 6은 시료 및 표준물질의 2,4-DNPHs에 대한 thin layer chromatogram으로, 시료에서 15개의 성분이 분리되었고, hexanal을 기준으로 하여 그 이하는 선명하게 분리되었으나 그 이상은 확인은 가능하나 濃도가 떨어졌다. 따라서 TLC 분석에서는 위의 GC, GC-MS에 이어, 보다 구체적으로 C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub> 및 C<sub>6</sub>의 존재를 推定할 수 있었다

以上の GC, GC-MS, TLC의 분석결과를 종합하여 보면, 推定적으로 8개의 carbonyl化合物를 추정할 수 있었고 그중 acetadehyde, propionaldehyde, iso-butylalde-

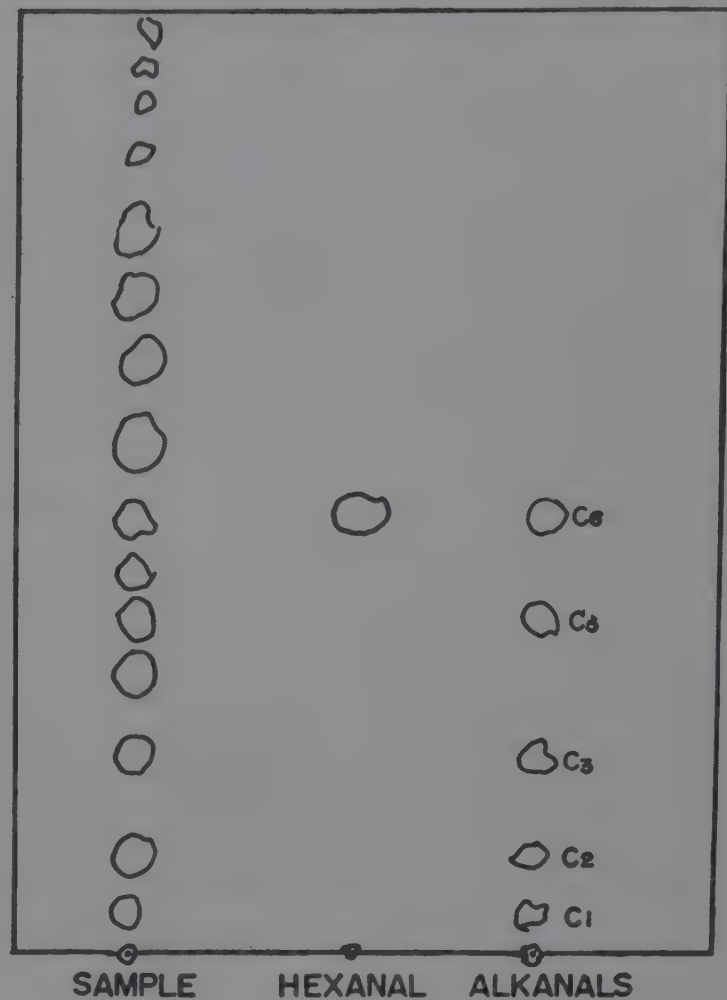


Fig. 6. Thin layer chromatogram of 2,4-DNPHs Soong-Neung flavor Solvent system: Light petroleum(b.p. 100-120), Adsorbent: Silica gel G.

hyde, iso-valeraldehyde 등 4개의 carbonyls을 同定할 수 있었다.

일찌기 Yasumatsu<sup>(27)</sup> 등은 炊飯으로부터 volatile carbonyls을 捕集 分離하여 acetaldehyde 및 n-caproaldehyde 등의 carbonyl化合物를 확인한 바 있다. 그리고 그 외에도 麥茶<sup>(4)</sup>, white bread<sup>(28)</sup>, potato chip<sup>(29)</sup> roasted peanut, <sup>(30)</sup>, roasted pecan, <sup>(17)</sup>, roasted barley<sup>(18)</sup> 및 roasted starch<sup>(31)</sup> 등의 香氣成分에서 각각 carbonyl化合物를 분리 同定하여 보고하고 있다. 通常 加熱食品에 있어서의 carbonyl化合物의 生成은 主로 strecker degradation 또는 脂肪酸化反應에 의한 것으로 알려지고 있으며 이의 mechanism은 Hodge, <sup>(22, 32)</sup>, 藤卷<sup>(2)</sup> 및 Mookherjee<sup>(29)</sup> 등에 의하여 상세히 검토된 바 있다.

本研究에서는 香氣의 향기성분중 gas chromatogram 상에서 분리된 37개의 carbonyl化合物 중에서 8개의 carbonyls을 推定적으로, 그리고 4개의 carbonyl을 同定하였으나 앞으로 이에 대한 연구가 더 이루어져야 할 것이다. 그리고 본실험의 관능검사에서 밝혀진 몇가지 획분의 냄새는 香氣향기에 직접 關여하거나 또는 향기성분을 透發시키는 특정반응의 반응물로 상당한 역할을 하고 있을 것으로 고려되었다.



## 요 약

승농香氣成分中 carbonyl 化合物과 pyrazine 化合物에 대하여 살펴 보았다.

승농을 질소개스를 流入하면서 減壓증류할 때, ice-water trap 에 응축된 liquid phase(low volatile flavor)의 증류액을 dichloromethane 으로 추출, 농축한 다음 이를 GC, GC-MS 로 pyrazine 化合物을 분리 동정하였다. 그 결과, 잠정적으로 9 개의 pyrazine 化合物을 확인하였고 그 가운데 2-methylpyrazine, 2,3-dimethylpyrazine, 2,5-dimethylpyrazine, 2-ethyl-5-methylpyrazine, 2-ethyl-3-methylpyrazine 등 5 개의 pyrazine 化合物을 동정하였다.

이어 승농을 질소개스를 流入, 減壓증류할 때 얻어진 高揮發性성분中 carbonyl 化合物을 2,4-DNPHs 유도체로 만든 후 이를 GC, GC-MS, TLC 등의 방법으로 carbonyl 化合物을 分離 同定하였다. 그 결과 8 개의 carbonyls 를 추정할 수 있었고 그중 acetaldehyde, propionaldehyde, iso-butyraldehyde, iso-valeraldehyde 등 4 개의 carbonyl 化合物을 同定할 수 있었다.

이들에 대한 관능검사 결과, 특정 pyrazine 化合物 특히 2,3-dimethylpyrazine 및 2,5-dimethylpyrazine 의 냄새는 구수한 香氣를 지니고 있는 것으로 보아, pyrazine 化合物은 승농향기를 이루는 주요한 성분으로 판단되었고, carbonyl 化合物 역시 승농향기의 일부로서 큰 의의를 지니고 있는 것으로 思料되었다.

(本연구는 동양맥주주식회사와 한국과학기술연구소와의 연구용역계약에 의하여 이루어진 결과의 일부이다)

## 참 고 문 헌

1. 南周亨, 崔弘植, 權泰完: 한국식품과학회지, 4(2), 183 (1972).
2. 藤卷正生, 倉田忠男: 化學と生物, 9(2), 85 (1971)
3. Maga, J. A. and Sizer, C. E.: *J. Agr. Food Chem.*, 21(1), 22 (1973).
4. 清水康夫, 松任茂様, 伊東保之, 岡田郁之助: 日本農藝化學會誌, 43 (4), 217(1969).
5. Reineccius, G. R., Keeney, P. G. and Weissberger, W.: *J. Agr. Food Chem.*, 20(2), 202 (1972).
6. American Petroleum Institute: Standard spectra.
7. Schwartz, D. P., Johnson, A. R., Parks, O. W.: *J. Microchemistry*, 6, 73 (1962).
8. Stephens, R. L. and Teszler, A. P.: *Anal. Chem.*, 32, 1047 (1960).
9. Ralls, J. W.: *Anal. Chem.*, 32, 322 (1960).
10. Buttery, R. G., Seifert, R. M., Guadagni, D. G., and Ling, L. C.: *J. Agr. Food Chem.*, 19(5), 969 (1971).

11. Manley, C. H., Vallon, P. P. and Erickson, R. E.: *J. of Food Sci.*, 39, 73 (1974).
12. 木下精子, 山西貞: 日本農藝化學會誌, 47(11), 737 (1973).
13. Koehler, P. E., Mason, M. E., and Newell, J. A.: *J. Agr. Food Chem.*, 17 (2), 393 (1969).
14. Rizzi, G. P.: *J. Agr. Food Chem.*, 15, 549 (1967).
15. Bondarovich, H. A., Friedel, P., Krampl, V., Renner, J. A., Shephard, F. W. and Gianturco, M. A.: *J. Agr. Food Chem.*, 15, 1093 (1967).
16. Wang, P. S., Kato, H. and Fujimaki, M.: *Agr. Biol. Chem.*, 33, 1755 (1969).
17. Wang, P. S. and Odell, G. V.: *J. Agr. Food Chem.*, 20, 206 (1972).
18. Collins, E.: *J. Agr. Food Chem.*, 19, 553 (1971)
19. Deck, R. E., Pokorny, J. and Chang S. S.: *J. Food Sci.*, 38, 345 (1973).
20. Mussinan, C. J., Wilson, R. A., and Katz, I.: *J. Agr. Food Chem.*, 21, 871 (1973).
21. Koehler, P. E. and Odell, G. V.: *J. Agr. Food Chem.*, 18, 895 (1970).
22. Hodge, J. E., Mills, F. D. and Fisher, B. E.: *Cereal Sci. Today*, 17, 34 (1972).
23. Walradtt, J. P., Lindsay, R. C. and Libbey, L. M.: *J. Agr. Food Chem.*, 18, 926 (1970).
24. Jones, L. A. and Monroe, R. J.: *Anal. Chem.*, 32, 935 (1965).
25. Soukup, R. J., Scarpellino, R. J. and Danielczik, E.: *Anal. Chem.*, 36, 2255 (1964).
26. Chipault, J. R.: *Anal. Chem.*, 37, 151 (1965).
27. Yasumatsu, K., Moritaka, S. and Weda, S.: *Agr. Biol. Chem.*, 30, 478 (1966).
28. Lorenz, K. and Maga, J.: *J. Agr. Food Chem.*, 20, 211 (1972).
29. Mookherjee, B. D., Deck, R. E. and Chang, S. S.: *J. Agr. Food Chem.*, 13, 131 (196).
30. Brown, D. F., Senn, V. J., Stanley, J. B. and Dolliear, F. G.: *J. Agr. Food Chem.*, 20, 700 (1972).
31. 清水康夫, 松任茂様, 水沼保之, 岡田郁之助: 日本食品工業學會誌 17, 385 (1970).
32. Hodge, J. E.: "Symposium on Foods, The Chemistry and Physiology of Flavors," ed. by Schultz, H. W et al., AVI Co., p.465—485 (1967).
33. Dravnieks, A. and O'Donnell: *J. Agr. Food Chem.*, 19, 1049 (1971).
34. Broderick, J. J.: *Food Technol.*, 26, 37 (1972).

# 쌀보리 단독제분 및 혼합제분 방법에 관한 연구

崔弘植 · 權泰完 · 金熙甲<sup>\*</sup> · 金東源<sup>\*\*</sup>

韓國科學技術研究所 食糧資源研究室

國立農產物檢査所, 試驗科<sup>\*</sup>

東亞製粉株式會社<sup>\*\*</sup>

(1975년 3월 24일수리)

## A note on Methods of Milling Naked Barley and Wheat-Naked Barley Mixture.

by

H. S. Cheigh, T. W. Kwon, H. K. Kim<sup>\*</sup> and D. W. Kim<sup>\*\*</sup>

Food Resources Laboratory, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, Korea,

Experiment Station, National Agricultural Products Inspection Office<sup>\*</sup> and

Dong A Milling Co.<sup>\*\*</sup>

(Received March 24, 1975)

### Abstract

In order to establish an optimal flour milling method for naked barley, the tempering conditions, milling after pearling and mixed flour milling of naked barley with wheat were studied, and the following results were obtained.

1. For the tempering of naked barley, treatment for 48 hours at a moisture level of 13.5% and addition of 0.5% water prior to the flour milling is the most useful procedure.
2. The pearling of naked barley before or after tempering lowers the ash content in the flour, but the yield is reduced considerably and two steps of processing make the procedure unsuitable.
3. For the mixed flour milling, the mixing ratio of naked barley to wheat ranging from 10 : 90 to 20 : 80 is optimal.

### 서론

최근 복합분(composite flour)의 개발 및 이를 활용한 고 영양 경제식품(high nutrition-low cost food)의 개발에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 이미 우리나라에서도 이에 관한 연구가 보고된 바 있다.<sup>(1~3)</sup> 복합분 개발의 당면 과제는 제분용 원료의 국산화 또는 일부 대체이므로 동 원료의 선정과 이의 합리적인 일차 가공 방안 즉 제분 방법이 선결 문제라고 할 수 있다. 쌀보리(裸麥)는 우리나라의 경우 재배조건, 단당순수익, 생산 추세 등으로 보아 다른 어느 원료보다 유리할 뿐만 아니라<sup>(4)</sup> 기존 제분공장의 시설을 활용하여 제분할 수 있는 등<sup>(5)</sup> 복합분 원료로서 더욱 밝은 전망을 제시하고 있다.

보리 제분에 관한 연구는 겉보리(大麥)의 제분성과 동제품의 화학 조성에 관한 보고가 있으며<sup>(6)</sup>, 최근 보리류 전반의 몇 가지 제분 특성을 조사하여 쌀보리 제분의 우수성을 보고한 바 있다<sup>(5)</sup>. 본 연구는 전보에 이어 쌀보리의 합리적인 제분 방법을 규명하기 위한 추가 연구로서, 쌀보리의 tempering 조건, 부분 도정 후의 제

분성 및 밀과의 혼합 제분성 등을 조사한 결과 몇 가지 새로운 사실을 발견한 바 있으므로, 이를 간단히 보고하고자 한다.

### 재료 및 방법

#### 1. 실험 재료

쌀보리는 농수산부에서 분양받은 1974년도 경남 김해산 ②등급을 실험에 사용하였고, 밀은 미국산 적맥(hard winter wheat)을 사용하였으며 이들 시료의 일반 특성은 Table 1과 같다.

#### 2. 실험 방법

##### 가. Tempering 조건

쌀보리 제분을 위한 최적 tempering 조건을 규명하기 위하여 쌀보리를 제분하기전 다음과 같은 tempering 처리를 하였다.

① 14%, 48시간 처리하는 전보<sup>(5)</sup>의 방법(A)

② 제분 30분전 0.5% 가수하는 Pomeranz<sup>(6)</sup>등의 방법(B)



③ 13.5%에서 48시간 처리한 후 제분 30분전에 다시 0.5% 가수하는 방법(C)

나. 부분 도정 방법

쌀보리 시료를 Kett 식 시험 도정기(일본, Kett 과학 연구소)로 5% 또는 10% 도정하였으며, 도정전 혹은 도정후에 위 “가”항의 (A) 또는 (B) tempering 처리를 하여 부분 도정이 제분성에 미치는 영향을 검토하였다.

Table 1. Some characteristics of naked barley and wheat used in milling study

	Weight (g/l)	Moisture (%)	Protein (%)	Ash (%)
Naked barley	730	12.40	12.64	1.87
Hard winter wheat	828	10.10	12.00	1.54

다. 쌀보리와 밀의 혼합제분

위 “가”항의 (A) 또는 (C)tempering 처리를 행한 쌀보리를 10%, 20%, 30% 수준으로 각각 밀에 혼합하여 제분 실험을 행하였다. 이때 사용된 밀의 tempering 조건은 통상의 방법과 같이 16%에서 48시간 처리하였다.

라. 제분방법

Bühler test mill (Type MLU-202, Switzerland)을 사용하여 각 시험구별로 원료를 2 kg/35 min. 속도로 mill에 주입하여 제분하되, stock stream 별 제분 수율 및 부산물의 생산율을 중량비로 조사하였고, straight 분, patent분 및 BDF(bran dust flour)등을 전보(5)에 준하여 조사하였다.

마. 성분 분석 방법

쌀보리 시료 및 stock stream 별로 생산된 분 및 부산물(Bran 및 Shorts)의 단백질, 수분, 회분 등의 분석은

전보(5)에 준하여 실시하였다.

결과 및 고찰

1. Tempering 조건에 따른 제분 특성

쌀보리의 제분을 위한 최적 tempering 조건을 규명하기 위하여 몇 가지 상이한 조건을 적용하여 시험한 결과 Table 2와 같다. 전보(5)에서 가장 이상적인 조건인 14%, 48 시간을 기준으로 할 때 작 처리별 mill stream에 따른 수율은 사실상 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 그러나 여기서 주목할 수 있는 것은 제품의 품질에 직접 관여하는 straight 분 또는 patent 분의 회분 함량으로서, 특히 tempering 조건(C)는 타처리에 비하여 그 함량이 비교적 낮다. 이는 13.5%, 48시간 tempering을 1차로 한 후 다시 제분 30분전 0.5% 가수함으로써 피(麩)에 탄력을 주고 또 피가 세분화(細粉化)되지 않아서 배유와 피의 분리를 용이하게 하며, 분에 혼입되는 피의 율을 저하시키고 있다고 할 수 있다. 이와같은 현상은 roller가 더 많은 실제 공장 규모에서는 그 효과가 더욱 현저하리라 생각되므로, 쌀보리의 단독 제분을 위한 tempering 조건은 (C)조건이 더욱 유리할 것으로 생각된다.

2. 부분 도정후의 제분 특성

Tempering 처리를 한 후 5% 또는 10% 도정하여 제분하는 경우나, 5% 또는 10%를 먼저 도정하고 다시 이를 tempering 처리를 하여 제분해 본 결과는 Table 3과 같다. 대체로 회분 함량은 낮으나, 원료 쌀보리에 대한 분의 생산 수율이 60.8~66.5%에 지나지 않고 또 도정을 위한 부수적인 1차 가공 공정이 수반되어야 하므로 비효율적임을 알 수 있다.

Table 2. Milling characteristics of naked barley according to tempering condition unit: %

Mill stream	Tempering(A)①		Tempering(B)②		Tempering(C)③	
	Yield	Ash	Yield	Ash	Yield	Ash
1B	3.26	1.60	3.07	1.31	2.87	1.10
2B	5.47	1.01	5.18	1.09	4.58	0.86
3B	2.51	1.03	2.01	1.15	2.02	1.01
1M	10.69	1.52	11.11	1.62	11.34	1.24
2M	8.43	1.28	10.06	1.25	9.62	1.11
3M	6.02	1.33	6.44	1.23	6.15	1.13
BDF	32.11	1.42	29.65	1.39	31.18	1.47
Shorts	22.53	3.01	24.18	2.91	21.91	2.87
Bran	8.98	3.61	8.30	3.54	10.34	3.95
Straight flour	68.49	1.37	67.52	1.36	67.76	1.27
patent flour	27.85	1.33	29.42	1.33	28.41	1.12

① Tempering (A) moistend by the addition of water (to 14%) and held for 48 hr. before milling.  
② Tempeing (B) :tempered for 30 min. with 0.5% water before milling.  
③ Tempering (C): moistend by the addition of water (to 13.5%) and held for 48 hr, followed by the tempering for 30 min. with 0.5% water before milling.

### 3. 쌀보리와 밀의 혼합 제분 특성

미국산 적맥(hard winter wheat)에 쌀보리를 10, 20, 30%의 수준으로 혼합하여 제열별 제분 특성을 살펴본 바 Table 4와 같다. 즉 쌀보리를(C)조건으로 tempering 처리를 했을 때, 제품의 수율면이나 회분의 함량 면에서 우수한 처리 조건임을 알 수 있고, 혼합비율은 20%의 범위까지는 합리적임을 추론할 수 있다.

그리고 전보<sup>(5)</sup>의 결과에서는 보리류를 밀과 혼합하여 제분했을 때 (10% 수준에서만 행함) 밀과 보리를 따

로 제분하여 가루로 혼합하는 경우에 비해 수율이 떨어졌으나, 본 실험 결과에서는 오히려 수율이 상승하고 있다. 이는 실험에 사용된 원료밀의 특성 차이에서 온 결과라고 사료되는 것으로, 전보의 실험에서 사용된 밀은 soft white wheat와 hard winter wheat를 50 : 50의 비율로 혼합한 원료이며, 본 실험의 경우는 hard winter wheat만을 사용한 것이다. 이 결과는 쌀보리 혼합 제분을 위한 밀원료는 경질(硬質)의 밀만을 사용하는 것이 더 유리함을 시사해 주고 있다.

Table 3. Milling characteristics of naked barley according to partial polishing and tempering condition①  
unit: %

Mill stream	After tempering(A)				After polishing(5%)				After polishing (10%)			
	5%polishing		10% polishing		Tempering(A)		Tempering(B)		Tempering(A)		Tempering(B)	
	Yield	Ash	Yield	Ash	Yield	Ash	Yield	Ash	Yield	Ash	Yield	Ash
1B	2.81	0.91	3.05	0.98	3.19	0.88	3.74	0.91	3.76	0.92	3.71	0.90
2B	4.90	1.17	5.07	0.80	4.32	0.81	6.07	0.89	4.98	0.80	6.42	0.84
3B	1.98	0.89	1.73	0.83	2.88	0.84	2.53	0.97	2.64	0.83	3.11	0.88
1M	10.20	0.98	12.08	1.05	13.27	0.90	11.23	1.02	14.76	1.05	11.53	1.01
2M	8.75	1.05	8.73	0.98	10.08	1.03	9.41	1.04	11.19	1.07	9.63	1.00
3M	6.98	1.11	6.09	0.99	8.02	1.16	7.09	1.12	8.34	1.12	7.02	1.05
EDF	28.44	1.28	30.25	1.17	27.99	1.40	28.55	1.47	26.46	1.48	29.49	1.46
Shorts	24.89	3.09	25.58	2.97	23.97	3.16	21.56	2.98	21.05	3.09	20.36	3.21
Bran	11.04	3.13	7.42	3.07	6.28	3.43	9.82	3.49	6.82	3.34	8.73	3.45
Straight flour	(60.86)	1.15	(60.30)	1.06	(66.44)	1.14	(65.19)	1.20	(64.92)	1.19	(63.81)	1.17
	64.06		67.00		69.75		68.62		72.13		70.91	
Patent-flour	(25.33)	1.84	(26.04)	0.98	(29.31)	0.93	(28.93)	0.99	(31.22)	1.01	(28.34)	0.96
	26.66		28.93		30.86		30.45		34.69		31.49	

① Tempering condition: See Table 2

② Date of yield in ( ) are recalculated from the raw naked barley.

Table 4. Milling characteristics of compo site grain with wheat and naked barley according mixing level and tempering condition  
unit: %

Mill stream	Whole wheat				Composite grain (Wheat+naked barley)									
	①		②		E80:A20		E70:A30		C10		C20		C30	
	E100		E90:A10						E90:		E80:		E70:	
	Yield	Ash	Yield	Ash	Yield	Ash	Yield	Ash	Yield	Ash	Yield	Ash	Yield	Ash
1B	6.66	0.47	5.94	0.51	5.81	0.52	5.14	0.54	6.82	0.456	6.52	0.463	5.91	0.480
2B	6.08	0.43	7.60	0.57	8.03	0.55	6.75	0.58	7.53	0.483	7.54	0.500	7.23	0.523
3B	1.72	0.60	2.72	0.72	2.47	0.74	2.57	0.79	3.16	0.710	2.96	0.706	2.85	0.760
1M	28.42	0.40	27.15	0.44	25.10	0.49	21.93	0.52	28.58	0.410	25.48	0.456	24.03	0.486
2M	22.55	0.42	19.80	0.48	8.53	0.48	17.34	0.52	19.53	0.556	18.46	0.510	16.90	0.553
3M	5.49	0.69	4.48	1.03	4.49	1.00	4.99	1.00	4.98	1.14	5.30	1.01	5.09	1.096
BDF	7.67	1.83	11.13	1.99	12.64	2.00	15.63	1.73	8.65	1.87	11.21	1.88	12.74	1.78
Shorts	6.20	3.96	5.94	3.33	8.53	3.18	10.23	2.98	5.49	3.22	8.16	3.31	11.00	3.28
Barn	15.21	5.42	15.21	5.03	14.39	5.21	15.42	4.75	15.26	4.88	14.37	4.71	14.25	4.65
Straight flour	78.58	0.58	78.84	0.73	77.07	0.79	74.35	0.82	79.25	0.674	77.47	0.723	74.75	0.777
Patent flour	63.68	0.37	60.49	0.48	57.47	0.49	51.16	0.53	62.46	0.469	57.99	0.479	54.07	0.513



- ① Tempering condition (E) of hard winter wheat: moistened by the addition of water (to 16%) and held for 48 hr before milling.
- ② "E90:A10" means mixture of wheat (90%) tempered by (E) condition and naked barley (10%) tempered by (A) condition (See Table 2)

## 요 약

쌀보리의 합리적인 제분 방법을 규명하고자 tempering 최적조건 부분 도정후의 제분성, 밀과의 혼합 제분성 등을 test mill을 이용, stock stream 별로 검토해 본 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 쌀보리의 최적 tempering 조건으로서는 수분 13.5%에서 48시간 일차 tempering을 한 후 이어 제분 30분전 0.5% 가수 처리하는 것이 가장 유리하였다.

2. tempering 전후 부분 도정을 실시하으로써, 회분 함량은 저하시킬 수 있었으나 수율이 크게 저하되고, 부분도정 후 제분이란 두 단계의 가공 과정이 필요하므로 비효율적이었다.

3. 쌀보리를 밀과 혼합하여 제분할 때, 쌀보리의 혼

합비율은 10~20%가 합리적이며, 이때 사용되는 원료 밀은 연질보다 경질의 밀이 더욱 유리하였다.

## 참 고 문 헌

1. 김형수, 김성기, 이관영, 우창명, 안순복, 임유신 : 과학기술처 연구보고 R-72-31(1972).
2. 장재선, 한판주, 김규식 : 농촌진흥청 시험연구 사업보고서, 7(1), 241 (1964).
3. 장경정, 이서래 : 한국식품과학회지, 6(2)65(1974).
4. 대한민국농림부 : 농림통계연보, (1972).
5. 김희갑 : 한국식품과학회지, 6(3) 133 (1974)
6. Pomeranz, Y., Helon, K and ward, A. B. : *Cereal chem.*, 48, 47 (1971).

## Rheological and Milling Characteristics of Naked and Covered Barley Varieties

by

Hong-Sik Cheigh, Harry E. Snyder\* and Tai-wan Kwon  
*Food Resources Laboratory, Korea Institute of Science and Technology*

(Received April 8, 1975)

## 겉보리와 쌀보리의 제분특성 및 점조성

최홍식, H.E. 스나이더\* 권태완

(1975년 4월 8일 수리)

### 요 약

일정한 제분 조건하에서 쌀보리의 제분수율은 겉보리의 경우보다 약 10% 높았으나, 제품속의 회분 함량은 오히려 낮았다. 그리고 쌀보리 가루의 아미로그람은 겉보리가루보다 높은 점성을 보였다. 보리가루와 밀가루의 10:90 및 30:70 혼합물로 부터 만든 반죽의 화리노그람에서는 보리가루 함량이 증가함에 따라서 제빵품질이 감퇴됨을 알렸다. 또, 제빵비교 시험에서도 쌀보리가루의 경우 겉보리가루보다 안전성이 높았고, 탄력이 좋았으며, 조직이 튼튼하였다.

### INTRODUCTION

This research was done to gain more information on barley varieties which would be helpful in producing a composite flour. We were particularly interested in the milling yields obtained with different naked and covered barley varieties and in the amylograph and farinograph behavior of the barley flours produced.

Previous research on barley milling include Kim's studies on the optimum conditions for tempering barley in relation to milling yield and the optimum conditions for milling barley mixed with wheat<sup>(1)</sup>. Also, Pomeranz *et al*<sup>(9)</sup> did experiments on test mill yields of several barley varieties and composition of the flour streams. The protein and carbohydrate contents of 22

varieties of barley were reported by Lee and Park<sup>(5)</sup>.

The rheology of barley flour was investigated by Kim *et al*<sup>(3)</sup> who studied Sedohadaga naked barley flour after polishing and milling. Such flour was found to have much higher viscosity in the amylograph than wheat flour. Also, the amylograph behavior of barley starch was studied by Goering *et al*<sup>(4)</sup>. They found the barley starch generally had much higher viscosity after cooking than wheat starch. To our knowledge no previous studies have been published of the farinograph behavior of wheat-barley flour mixtures.

### METHODS AND MATERIALS

Covered barley varieties tested were Boohung and Suwon #18 obtained from the National Agricultural

\*Visiting Professor from Department of Food Technology, Iowa State University, Ames, Iowa, U.S.A.



Products Inspection Office, Seoul. The naked barley varieties were Sedohadaga and Kwangsung supplied by the Research Section, Office of Rural Development, Kwangju. All barley samples were from the 1974 crop. The wheat used was hard red winter wheat.

A Buhler test mill was used with three break rolls and three reduction rolls followed by an impact finisher. The mill streams and screen sizes are shown in Fig. 1. The rate of feed to the mill was 2.5 kg for 48 min., and a total of 2.5 kg of barley was milled for each variety. The yield of flour in each mill stream was determined by collecting and weighing.

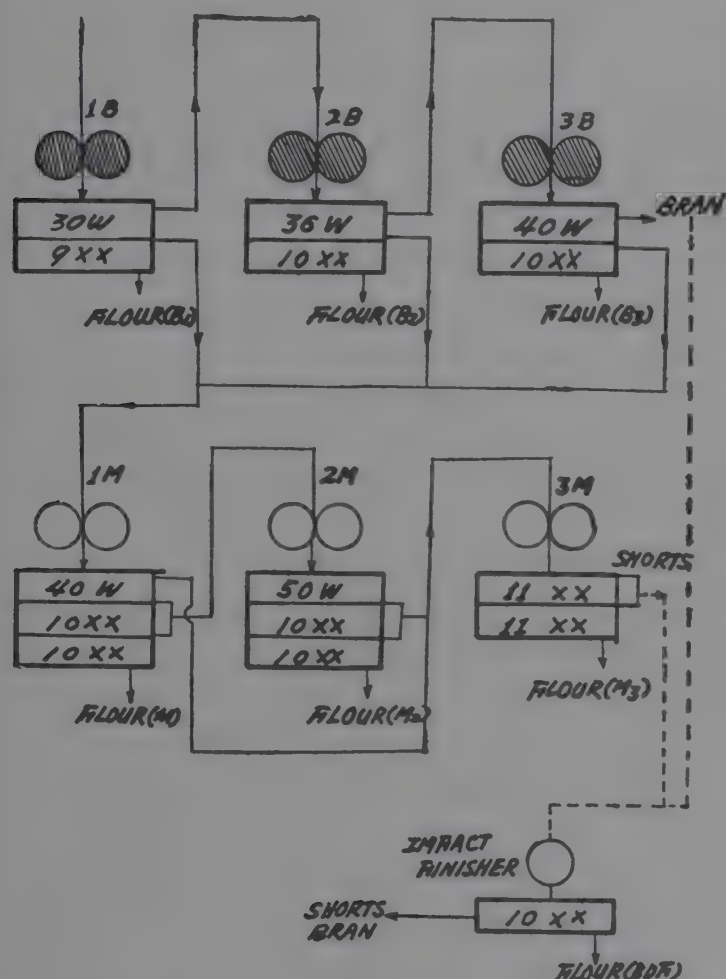


Fig. 1. Flow diagram and screen sizes for Buhler test mill.

Covered barley was tempered prior to milling to 15% moisture and held for 24 hrs, and naked barley was tempered to 14% and held for 48 hrs. Temperature during equilibration was 20°C. These conditions were chosen based on the work of Kim<sup>(1)</sup>.

Proximate analyses of moisture, ash and protein were done following AACC standard procedures<sup>(2)</sup>. Proximate analyses were made on the four barley varieties prior to milling (the grain was ground in a Wiley mill) and on the straight flours obtained from each of the barleys.

The amylograms were obtained with a Brabender

Amylograph using 450 ml water and sufficient straight barley flour to give either 8.6 or 7.0% solids. Temperature was increased at a rate of 1.5°/min up to 93°. The temperature was held at 93° for 8 min. and then decreased to 68° at a rate of 0.75°/min.

The farinograms were obtained with a Brabender Farinograph using the large bowl (300 g of flour) and the constant flour weight method<sup>(2)</sup>. The velorimeter values were calculated based on the Brabender Procedure.

## RESULTS AND DISCUSSION

In Table 1 are data on the proximate composition of the four barley varieties used in this study. The ash is higher for the covered barley than for naked barley and weight per unit volume is lower for covered barley compared to naked barley. Otherwise there is little difference between the two types of barley or between the two varieties within each type.

Table 1. Characteristics of covered barleys and naked barleys (whole grain) used in the study

	Moisture (%)	Ash <sup>1</sup> (%)	Protein <sup>1</sup> (%)	Weight g/l
Covered barley				
Boohung	10.2	2.50	13.0	610
Suwon #18	10.5	2.45	11.9	604
Naked barley				
Sedohadaga	11.4	1.85	10.2	804
Kwangsung	11.5	1.92	10.6	808

<sup>1</sup> Calculated on 14% moisture basis.

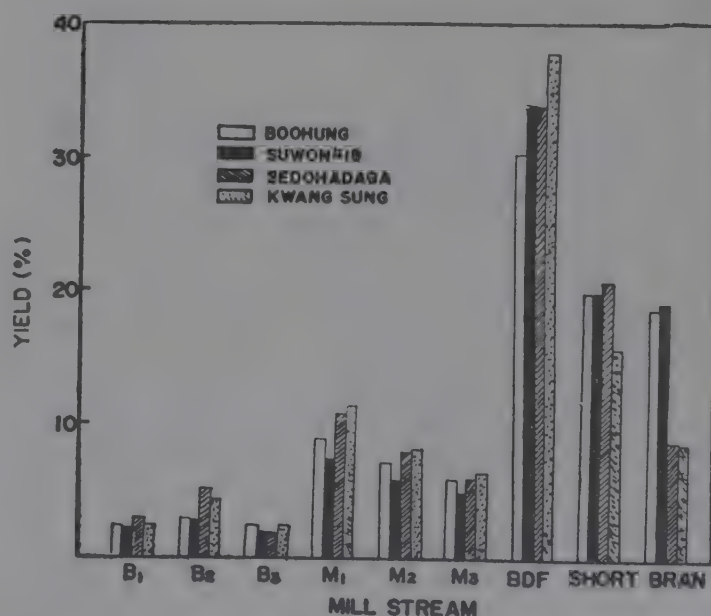


Fig. 2. Yields of milled barley varieties in each mill stream.

After milling, the yield for each mill stream is shown in Fig. 2. In each mill stream, except for B3, the yield of flour from naked varieties is greater than from covered barley. This accounts for the greater extraction rate with naked barley compared to covered barley. The portion of the grain going to bran is consequently greater for covered barley than for naked barley, whereas the portion of the two types going to shorts is about the same. The greater quantity of shorts for Sedohadaga in comparison to Kwangsung is probably related to the inverse relationship existing in the BDF stream. It is not certain whether this is a real difference between these two naked barley varieties. The milling yields from this study cannot be compared directly with results of Pomeranz *et al* <sup>(9)</sup>, because they used a constant extraction rate of 65% to prepare patent flours.

The test milling of barley gives quite different proportions in the mill streams than the milling of wheat. In general wheat would yield larger quantities of flour from the first two break rolls and much larger quantities of flour from the first two reduction rolls. Also, the wheat flour from the BDF stream would only be 7 to 8% compared with 30 to 37% for barley. One of the reasons for these differences is an aggregation of barley flour that causes it to be carried over to the impact finisher. Wheat flour does not aggregate as readily as barley flour.

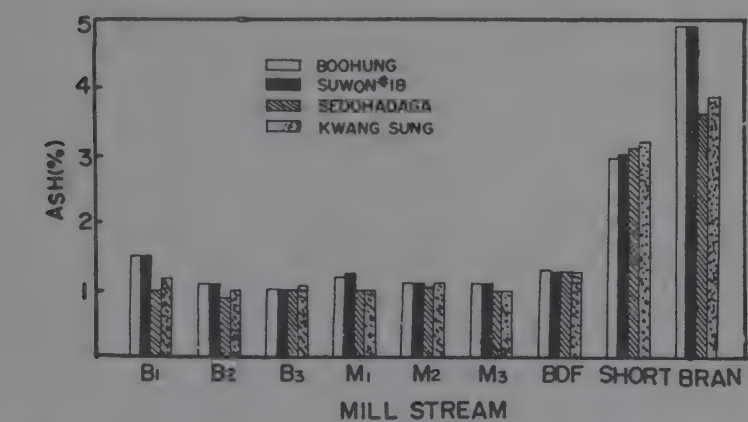


Fig. 3. Ash content of milled barley varieties in each mill stream.

The ash contents of the various barley mill streams can be compared in Fig. 3. The first break rolls and first reduction rolls produce flour with higher ash content for covered barley than for naked barley. Also, the bran fraction is higher in ash for covered barley than for naked barley. Otherwise, there is relatively little difference in ash content between covered barley and naked barley. The two different varieties of each type of barley show very little difference in ash con-

tent of the various mill streams.

Table. 2. Extraction rate and proximate chemical composition of barley flours

	Extraction rate (%)	Moisture (%)	Protein <sup>1</sup> (%)	Ash <sup>1</sup> (%)	Crude fat <sup>1</sup> (%)
Boohung	61.2	9.0	12.9	1.19	1.90
Suwon #18	60.7	8.6	12.3	1.19	2.20
Sedohadaga	69.5	9.4	8.9	1.08	1.62
Kwangsung	74.3	9.5	9.5	1.09	1.70

1 Calculated on 14% moisture basis.

The mill streams B1, B2, B3, M1, M2, M3 and BDF were combined to make a straight flour for each of the four barley varieties. Data in Table 2 show the extraction rates and proximate composition for the four barley flours. The main differences are a higher extraction rate, a lower ash content and a lower fat content for naked barley compared to covered barley.

With the barley flour produced by test milling, we were interested in learning more about the rheological behavior of these flours in relation to baking. For this purpose, both amylograms and farinograms were obtained.

Fig. 4 shows the amylograms for the four barley straight flours and for wheat flour. At 8.6% solids, the viscosities for flours from the two naked barley varieties were much higher than for wheat or for covered barley. Consequently, amylograms were also obtained for Sedohadaga and Kwangsung varieties at 7% solids. The amylograms show viscosities for all flour pastes after cooling to 68°. Kim *et al* <sup>(3)</sup> reported on hot paste viscosities for Sedohadaga flour produced from barley that had first been polished. Using 50 g of flour and 450 ml of water they obtained higher viscosities for naked barley flour than for wheat flour, and the lowest of three different extraction flours had the highest viscosity. These data are difficult to compare directly with the viscosities found in our experiments, but the general concept of higher viscosities with naked barley flour than with wheat flour or covered barley flour seems valid from both sets of data. Goering *et al* <sup>(4)</sup> have shown that naked barley starch has higher viscosity than the starch from covered counterpart varieties.

Amylograms are commonly used to evaluate wheat that may have ben damaged and consequently has high amyolytic activity. Naked barley would probably be even more sensitive to such an evaluation because



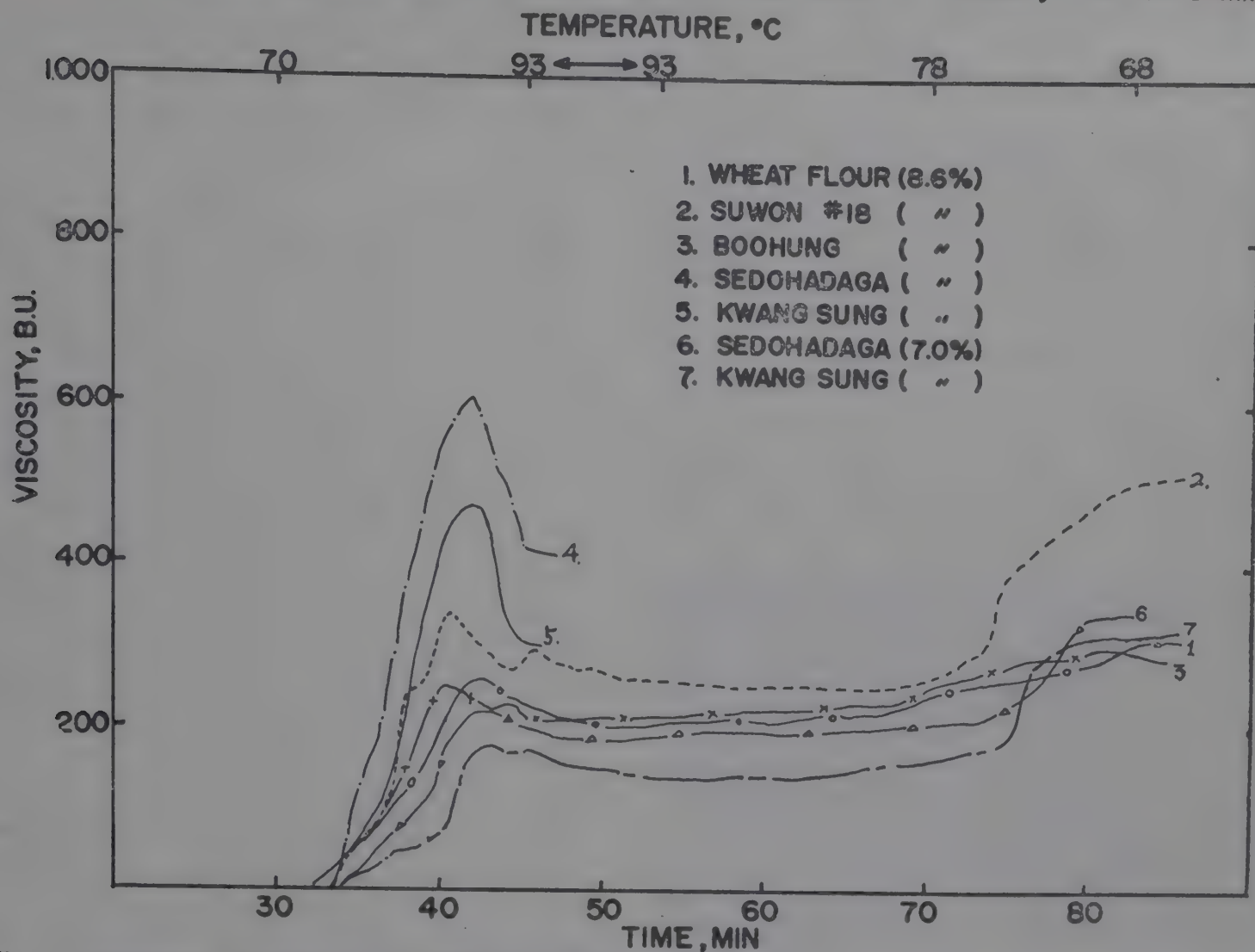


Fig. 4. Brabender amylograms for different barley varieties.

Table 3. Amylogram characteristics

	Solid level (%)	Gelatinization point (°C)	Temp. at maximum viscosity (°C)	Maximum viscosity (B.U.)	Viscosity at 93°C (B.U.)	Viscosity at 68°C (B.U.)
Wheat (1)	8.6	72	88	260	220	280
Boohung	8.6	73	85	250	210	320
Suwon #18	8.6	73	86	340	300	470
Sedohadaga	8.6	75	87	620	425	—
	7.0	75	87	220	200	340
Kwangsung	8.6	75	88	480	300	—
	7.0	75	87	170	165	320

(1) Hard winter wheat flour

Table 4. Farinographic characteristics

	Absorption (%)	Developing time, min.	Stability min.	Elasticity B.U.	Weakening B.U.	Velorimeter value
Wheat(100)	62.8	2.7	6.3	100	45	75
Boohung (10)+Wheat(90)	66.4	6.0	1.2	82	84	65
Boohung(30)+Wheat(70)	69.8	5.0	1.0	73	140	58
Suwon #18(10)+Wheat(90)	66.5	5.3	1.3	89	71	67
Suwon #18(30)+Wheat(70)	70.3	4.8	1.2	78	123	59
Sedohadaga(10)+Wheat(90)	64.3	5.0	2.8	95	56	71
Sedohadaga(30)+Wheat(70)	67.3	4.3	1.8	89	81	63
Kwangsung(10)+Wheat(90)	64.2	5.2	2.0	95	57	68
Kwangsung(30)+Wheat(70)	69.1	4.0	1.6	87	87	60

of the high viscosity and the high amylolytic activity of sprouted barley.

Table 3 shows data from Fig. 4 on the gelatinization point and viscosity of the various flours. The gelatinization point does not vary widely among the barley flours or between wheat and barley flour, but is slightly higher for naked varieties than for covered barley flour. The temperature of maximum viscosity is slightly higher for naked barley flour than for wheat or regular barley flour, but the big difference is in the viscosities. At the temperature of maximum viscosity and at lower temperatures the naked barley varieties had higher viscosity than wheat flour or

covered barley flour. Of the covered barleys, Suwon #18 had higher viscosity than Boohung at all temperatures.

For bread baking, the rheological behavior that is most meaningful is given by farinograms. We obtained farinograms for wheat flour and for the four barley varieties mixed in 10 : 90 and 30 : 70 proportions with wheat flour. Fig. 5 shows the data obtained, and Table 4 summarizes the values for key parameters taken from the farinograms. From the farinograms in Fig. 5, it is evident that addition of barley flour at 10% of the total causes an increased developing time, decreased stability and increased weakening, when compared to 100% wheat flour. The addition of 30% barley flour accentuates even more the changes seen with 10% barley flour. Comparing the addition of naked barley flour with the addition of covered barley flour, the stability is greater, the elasticity is greater and the weakening is much less with naked barley flour additions. These comparative results are true for both 10% and 30% additions of barley flour. Note that no dough improver such as sodium stearoyl lactylate (SSL) was used in the preparation of these barley-wheat flour doughs. The inclusion of SSL does improve the velorimeter value for doughs made from composite flours.

Water absorption is increased by barley flour substitution for part of the wheat flour, and water absorption is greater for 30% substitution of barley flour than for 10% substitution. Since weakening also was greatest with 30% substitution of barley flour, it was a possibility that weakening was related to the increased moisture content of doughs with 30% added barley. However, a comparison of weakening for 30% addition of Boohung barley flour and for 30% addition of Kwangsung naked barley flour (for which water absorptions were almost the same (69.8% and 69.1% respectively) shows the Boohung flour addition caused much greater weakening. Thus it is not likely that the additional water in the barley-wheat mixtures is responsible for the increased weakening.

Calculations of the velorimeter values show that naked barley flour additions generally give better bread baking properties than covered barley flour additions at the same quantity of added barley flour (although the differences between Suwon #18 and Kwangsung are slight).

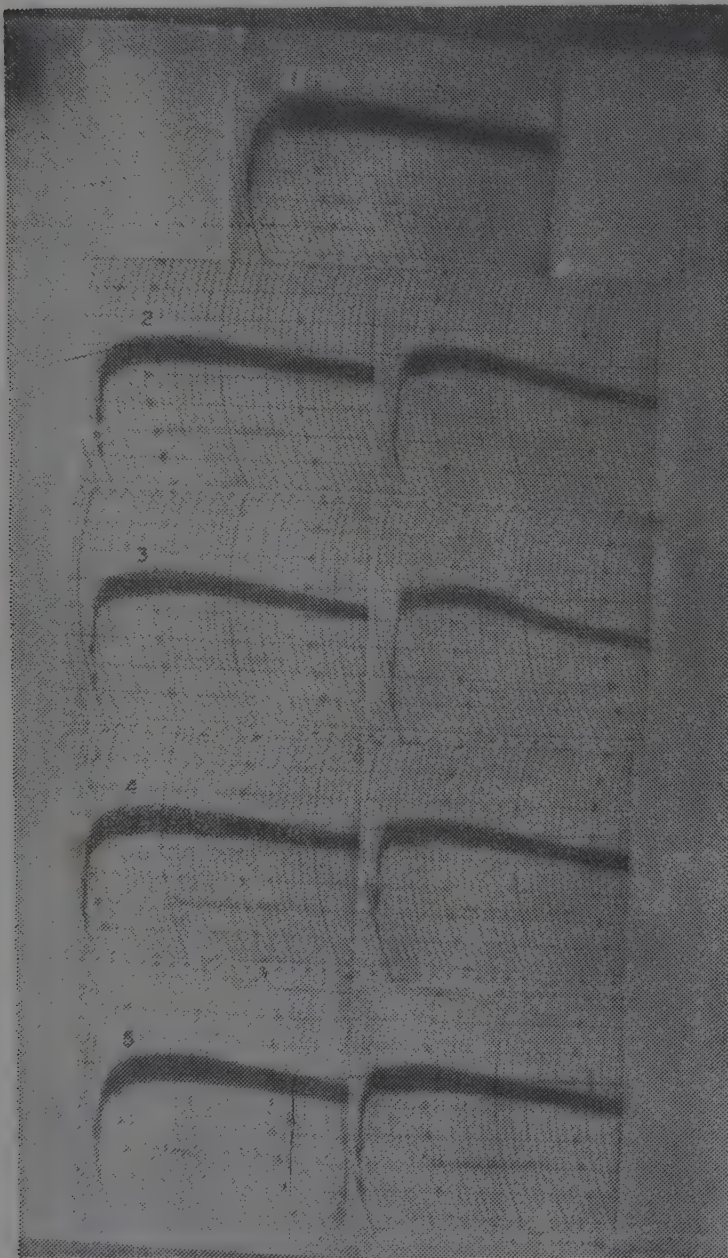


Fig. 5. Farinograms for wheat and wheat-barley mixtures. 1-hard red winter wheat, 2-wheat and Suwon #18, 3-wheat and Boohung, 4-wheat and Kwangsung, 5-wheat and Sedohadaga. Farinograms on the left for 90:10 wheat:barley mixtures and farinograms on the right for 70:30 wheat:barley mixtures.



## SUMMARY

Milling yields from naked barley varieties were found to be approximately 10% greater with a constant milling rate than yields from covered barley varieties. Also, the ash content of flour from naked barley varieties is less than from covered barley. Amylograms from barley flours showed higher viscosity for the naked varieties than for covered varieties. Farinograms of doughs prepared from 10:90 and 30:70 barley: wheat flour mixtures indicated general deterioration of bread baking qualities with increasing additions of barley flour. A comparison of bread baking qualities between naked and covered barley flours showed greater stability, greater elasticity, and less weakening with naked barley flour than with covered barley flour.

Acknowledgement: we are grateful for the assistance of Mr. D. W. Kim, Dong A Milling Co. and Mr. H.

K. Kim, Experiment Station, National Agricultural Products Inspection Office in providing facilities and support during the course of this work. We are also grateful for financial assistance from the Denver Research Institute (CM/TA-C-73-20).

## REFERENCES

1. Kim, H.K.: *Korean J. Food Sci. Technol.*, **6**, 133 (1974).
2. American Association of Cereal Chemists, *Cereal Laboratory Methods*, 7th ed. 1967.
3. Kim, H.S., K. Y. Lee, E.S. Choi: *Korean J. Food Sci. Technol.*, **4**, 77(1972).
4. Goering, K. J., R. Eslick and B. Dehaa. *Cereal Chem.* **47**, 592(1970).
5. Lee, D. S. and H. Park: *Korean J. Food Sci. Technol.*, **4**, 90 (1972).
6. Pomeranz, Y., H. Ke and A. B. Ward: *Cereal Chem.*, **48**, 47 (1971).

## 壓搾 · 濃縮食品의 試製

曹哉銑 · 宋錫勳\* · 李相圭 · 鄭允秀 · 權泰完

韓國科學技術研究所 食糧資源研究室, 國立工業標準試驗所\*

(1975년 6월 24일 수리)

## Development of Nutritionally Defined and Compressed Foods

by

Jae-Sun Jo, Suk-Hun Song\*, Sang-Kyu Lee, Youn-Soo Chung and Tae-Wan Kwon

*Food Resources Lab., Korea Institute of Science and Technology and*

*National Industry Standard Research Institute\**

(Received June 24, 1975)

### Abstract

Survial and emergency food packets were developed for use by people isolated in adverse circumstances. These products are made from cereals such as rice, barley and wheat, and from nutritionally defined products, such as glucose, sodium caseinate, powdered milk, hydrogenated vegetable fat and so on. The caloric distribution of the survival packet was adjusted to 55% carbohydrate, 33% fat, and 12% protein for maximum body water retention. The raw materials were mixed thoroughly and then compressed into bars at 4,000 psi (survial) and at 7,000 psi (emergency).

Compressed bars of the emergency packets were coated with edible coatings for protection from insects and microorganisms and prevention of cracking. These products are 4.0—4.4 Cal. per gram and 4.2—4.9 Cal. per cubic centimeter. The texture of the bars makes them convenient to carry and eat.

### 서 론

최근의 국제여론은 한반도의 전쟁발발가능성에 대하여 관심을 집중시키고 있다. 우리정부에서는 전쟁에 대비하여 백방으로 국방태세를 확립하고 있거니와 온 국민에게 비상대책의 일환으로 救急囊을 비치토록 권유하고 있다. 전쟁, 조난사고, 기타 천재지변으로 인한 이재민에게 무엇보다도 중요한 것은 식량이다. 이런 용도로 사용되는 식량은 정상적인 식량과는 달리 脫水精製에 의하여 過剩의 水分이나 不可食部分을 最少로

함은 물론이고, 壓搾에 의하여 容積을 縮少하여 적은 부담으로 최대한의 식량을 備置 또는 携帶할 수 있어야 하며, 可及的이면 食水の 요구량이 적게 原料의 選定 및 配合에도 留意해야 한다. 지금까지 이와같이 精製, 壓搾된 濃縮食糧이 先進國에서는 이미 開發되어 使用되고 있으나<sup>(1-3)</sup>, 우리나라에서는 아직껏 使用된바 없다. 따라서 著者들은 不意의 事故를 당하여 救出時 까지 생명유지에 필요한 식품으로, 1인 1일분의 기준을 부피 300cm<sup>3</sup>, 무게 350g 및 열량 1500 Cal로한 1,2型和 정상취사가 불가능시에 調理하지 않고 直席에서 먹을 수 있는 식품으로, 1인 1일분의 기준을 부피 630cm<sup>3</sup>,



무게 600g 및 열량 2700Cal로서 1,2型보다는 상함이 급박하지 않을때 이용할 수 있는 3,4형을 각각 試製하였다.

## 材料 및 실험방법

### 1. 材 料

糖質原料:市販 上級品の 포도당, 설탕, 물엿, 전분, 텍스트린 및 乳糖과 精選된 白米, 壓麥, 밀쌀 및 라면.

蛋白質原料:上級品の 全脂粉乳・脫脂大豆粉・카세인소오다 및 大豆

脂肪質原料:大豆油 및 植物性 硬化油.

### 2. 材料의 前處理

本試製品은 調理를 하지 않고 직접취식할 수 있도록 材料를 각각 다음과 같이 處理하였다. 즉, 쌀・보리・밀쌀등은 水洗하여 160°C~200°C로 미리 가열된 加熱媒體(모래 4:소금 1)에 넣어 膨化시키거나 150~180°C의 식용유에 튀긴후 거칠게 분쇄하였다. 大豆는 水洗後 2% 중탄산소오다 용액에 8시간 浸漬 膨潤시켜 약 25分間 삶아서 50~55°C의 低溫으로 熱風乾燥後 粉碎하였고, 澱粉은 Lintner 法<sup>(4)</sup>에 依해서 可溶性澱粉으로 만들어 사용하였다. 其他 카세인 소오다등의 結晶性 분말은 취식시의 촉감이나 제품의 結着力 增進을 위하여 42mesh 이상으로 微粉碎하여 사용하였다.

### 3. 製造工程

먼저 1,2형은 Table 1에 열거한 原料중 지방을 제외한 나머지를 잘 혼합한 다음, 이와는 별도로 加溫하여 녹힌 脂肪을 나중에 加하여 다시 혼합하고 混合된 一定量을 Carver Press를 사용하여 壓搾成型하였다. 다음 3,4형은 1,2형과 같이 성형된 제품을 Table 2와 같은

Table 1. Formulas for the trial products.

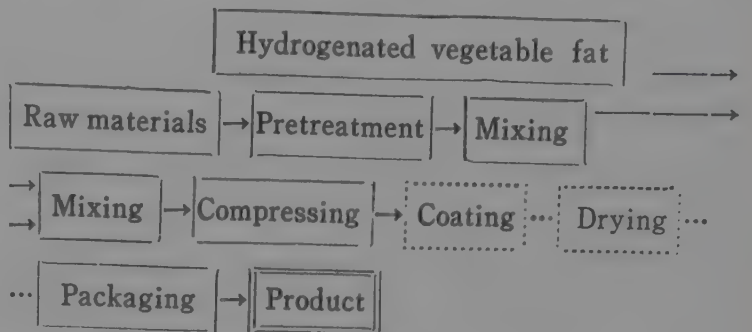
(unit: g)

ingredients \ types	1	2	3	4
Glucose	40	60	—	—
Puffed rice	—	24	15	17.5
Compressed barley	—	—	62.5	—
Milssal(polished wheat)	—	—	—	34
Ramyun	—	—	—	34
Other carbohydrates	20	8	—	—
Powdered milk	50	—	—	—
Sodium caseinate	5	5	5	5
Hydrogenated vegetable fat	5	10	—	—
Soybean oil	0.2	0.2	15	9
Water	5	10	—	—
Miscellaneous	1.3	1.3	0.5	0.5

Table 2. Formula for edible coating.

Sodium caseinate	3g
Gelatin	7g
Starch	4g
Glycerin	3g
Water	83ml

조성으로 이루어진 被膜劑용액에 浸漬하거나 피막제용액을 直接 분무하여 제품을 皮막한후 50~60°C의 저온으로 열풍건조하여 냉각・포장하였다. 이상의 제조공정을 圖示하면 Fig 1과 같다.



\* The steps which are circled with dotted line could be omitted.

Fig 1. Process for the production of the trial products.

### 4. 試製品의 理化學的 試驗

一般成分:水分 其他 一般成分은 A.O.A.C.법<sup>(5)</sup> 및 기타 常法에 準하여 분석하였다.

官能試驗:paired preference test<sup>(6)</sup>와 Kramer의 順位合計에 의한 有意差檢定法<sup>(7)</sup>에 의하였으며 檢査원은 한국과학기술연구소 식품관계 연구원중에서 선정하여 실시하였다.

硬度試驗:Hardness Tester(日本 Kiya Seisakusho社製)를 사용하여 실시하였다. 즉, 제품을 tester에 넣고 壓力을 가하여 破碎되는 점에서의 壓力을 그 제품의 硬度로 하였다.

磨耗試驗:시제품을 휴대 및 운반하는 경우에 대비하여 직경 1m의 원통에 시제품을 넣어 60rpm으로 10분간 회전시켜 제품의 마모 및 파손 여부를 관찰하였다

落下試驗:試製品을 1.8~2.0m의 높이에서 自然落下시켜서 제품의 균열여부 및 파손을 관찰하였다.

## 實驗結果 및 考察

### 1. 原料配合比에 對한 考察

탄수화물, 지방 및 단백질등은 人體에 있어서 必須영양소이지만 너무 過量으로 한가지 營養소를 섭취할 경

우 때로는 해로운 결과를 가져오므로 均衡있게 섭취하지 않으면 안된다. 즉, 過剩의 脂肪섭취는 ketosis를 誘發하고, 또 過剩의 蛋白質은 消化吸收에 부담이 클 뿐만 아니라 값비싼 단백질을 열량의 給源으로 쓰게 되어 食品經濟上 不合理하다. 그래서 미국의 NAS-NRC 및 UN의 FAO에서는 正常給食의 경우 탄수화물, 지방 및 단백질의 適正比率를 각각 총열량의 55~60%, 30% 및 10~15%의 비율로 섭취할 것을 권장하고 있다<sup>(10,11)</sup>. 本 試製品中 1,2형은 特히 一時的인 피로회복과 水分要求量を 적도록 그 구성비율을 결정해야 한다. 탄수화물은 體內에 들어가서 熱량을 供給할뿐만 아니라 代謝水を 가장 많이 생성하며 Ketone body생성을 억제하여 주는 유리한 營養素여서 옛날부터 포도당錠을 이러한 목적으로 사용해 왔다<sup>(12-14)</sup>. 그런데 近來에 와서는 滲透活性物質이 전혀 함유되지 않은 炭水化物만은 蛋白質等 滲透活性物質을 多少間 含有한 것 보다 利尿作用을 더 촉진해서 體內水分의 소모가 더 크다는 실험 결과가 보고되었다<sup>(15)</sup>. 그러나 過量의 蛋白質과 脂肪은 이들을 消化하는데에도 水分이 소요되고 分解物의 排泄에도 亦是 體內水分이 必要하게 되어 脫水狀態가 더욱 심하여지므로 適當量의 蛋白質과 脂肪을 탄수화물에 混合하는 것이 바람직하다. 日本의 경우 이와같은 목적으로 使用하는 海上 救難食糧은 炭水化物을 主로 하고 脂肪蛋白質은 極히 制限하여 全體의 1% 및 3%에 不過하다<sup>(2)</sup>. 그러나 最近에 美國에서 行한 飲食物攝取와 體內水分의 收支에 關한 시험에 依하면 炭水化物·脂肪 및 蛋白質의 構成比率를 68:18:18로 하는 것이 體內水分을 가장 節約할 수 있었다고 한다<sup>(15)</sup>. 따라서 本 試製品도 이와같은 實驗資料를 바탕으로 材料를 選定하였다. 한편 재료는 消化吸收가 빠른 포도당·카세인소오다 등을 주로 하였고, 脂肪質材料는 加工의 便宜上 植物性 硬化油를 사용하고 여기에 少量의 大豆油를 添加함으로써 必須脂肪酸를 보충하도록 하였다. 最近 先進國에서는 消化吸收가 좋은 medium chain triglyceride(MCT)를 만들어 脂肪質原料로 사용하고 있으나<sup>(16)</sup> 우리나라에는 아직 보급되지 않고 있다. 其他 糖質의 너무빠른 消化吸收를 抑制하고 甘味를 줄일 목적으로 乳糖·澱粉等を 添加하였다 함은 前述한 바와 같다.

## 2. 結着劑의 種類 및 水分含量에 따른 製品의 結着力

Table 1에서 보는 바와 같이 1,2형은 사용한 재료가 대부분 분말형태와 지방으로 되어 있기 때문에 結着劑를 별도로 첨가할 필요가 없다. 그러나 3,4형은 穀類를 主로 사용하였기 때문에 서로 뭉칠 수 있는 結着劑

Table 3. Several binders, its binding effect and nutrient content.

Binders	Binding effect	Dosage (g)/200g of product	Cal.	Protein (g)
Sodium-caseinate	++*	8	32	7.5
Sodium-carboxymethyl cellulose(CMC)	+++	0.8	0	0
Corn syrup	+++	20	66	0
Egg white	++	35	16	3.6
Gelatin	±	10	32	7
Sugar	±	25	100	6

\* +++: very good, ++: good, ±: fair

가 요구된다. 그런데 첨가하는 結着劑의 종류에 따라서는 너무 딱딱하거나 취급하는 동안에 부스러지기도 한다. 따라서 食用가능하거나 식품첨가물로 허용되어 있는 여러가지 結着劑 중에서 適合한 것을 골라야 한다. 전처리가 끝난 쌀과 라면 200g에 몇가지 結着劑를 첨가하여 3,000psi의 압력으로 10초간 압착한후 제품의 結着狀態를 시험한 결과는 Table 3과 같다. 먼저 CMC나 물엿은 結着力이 강해서 製品이 너무 딱딱하고 gelatin과 달걀은 結着性은 좋은 편이나 加工이 不便하다. 그런데 카세인 소오다는 結着性이 좋을 뿐더러 質이 좋은 蛋白質이므로 本 試製品의 제조에 있어서 適合한 結着劑라고 하겠다. 다음에 위와같은 조건으로 압착성형하되 카세인소오다의 첨가량을 달리하였을때 제품의 結着狀態를 조사한 결과는 Fig. 2와 같다. 즉, 4%까지는 硬度의 增加率이 크나 그 이상의 첨가량에서는 별로 증가되지 않았다. 따라서 結着劑로 사용되 는 카세인소오다는 4%이상 첨가할 필요가 없다. 壓搾

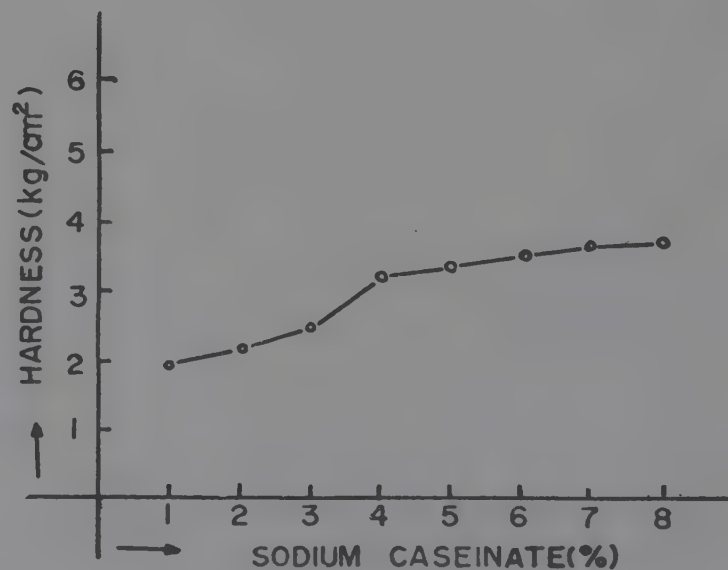


Fig. 2. Hardness of the product (type 3) with various amount of sodium-caseinate.



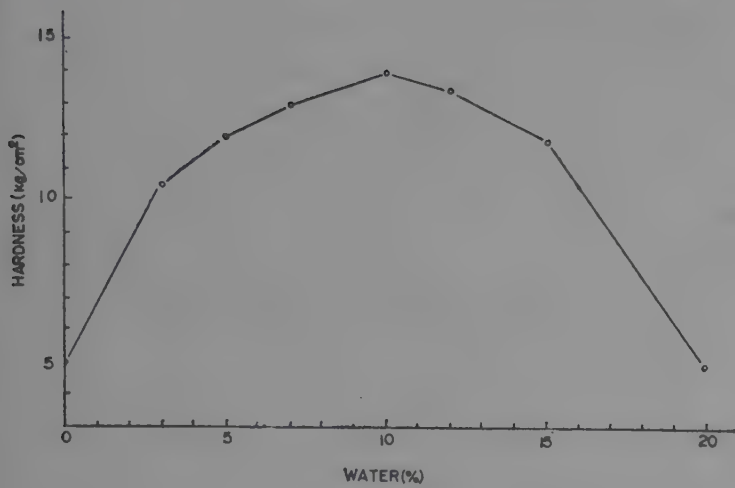


Fig. 3. Hardness of the product (Type 1) with various amount of water.

成型製品에서 結着劑다음으로 重要な 것은 製品의 濕潤度이다. 최적 수분첨가량을 결정하기 위하여 포도당 지방 및 분유의 구성비율을 60 : 18 : 18로 하고 여기에 물의 첨가량을 달리하여 잘 혼합한후 5,000psi의 압력으로 10초간 압착하여 제품의 경도를 조사한 결과는 Fig. 3과 같다. 즉, 수분을 첨가하지 않았을 때 제품의 경도가 5kg/cm<sup>2</sup>이던것이 3% 첨가시에는 10kg/cm<sup>2</sup>로 상승하였고 10%에서 최고인 14kg/cm<sup>2</sup>로 증가하였다가 그 이후에는 다시 감소하였다.

그밖에도 사용하는 原料粒子의 크기나 加工條件에 따라서도 製品의 硬度가 달라짐을 확인하였다.

### 3. 試製品의 壓搾

體積을 縮少함에 있어서 가장 큰 요인중의 하나가 압착인바, 그 條件은 製品의 狀態에 따라서 다소 차이가 있다. 먼저 粒狀材料의 경우, Table 1의 3·4와 같이 원료를 배합하여 10초간 압착하되 壓搾度에 따른 제품의 밀도·경도·파손을 및 관능시험을 실시한 결과는 Table 4·5 및 Fig. 4·5와 같다. Fig. 4에서 보는바와 같이 제품의 경도는 압력이 증가함에 따라 4,000~5,000

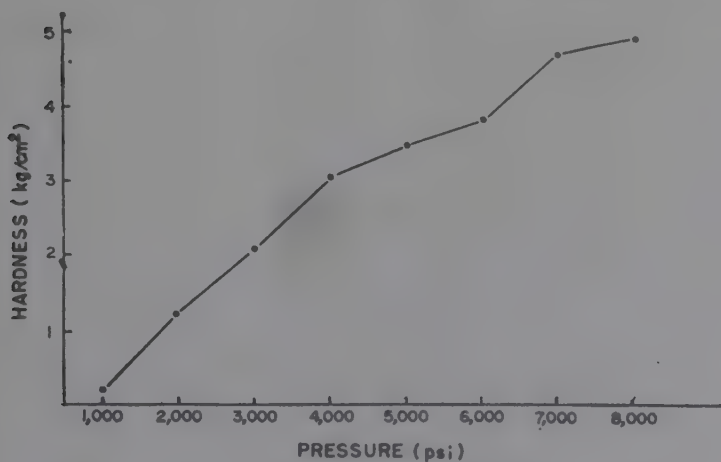


Fig. 4. Hardness of the product (Type 3) compressed with various pressures.

psi까지는 증가율이 크나 그 다음부터는 완만한 증가를 보이고 있다. 한편 밀도는 압력이 증가함에 따라서 증가하나 4,000psi 이상의 압력에서는 증가율이 완만하였는바, 이는 곧 체적의 감소율이 4,000psi 이상에서는 완만하다는 것을 뜻하기도 한다. (Fig. 5 참조). 이상과 같이 제품의 경도나 체적축소면에서는 4,000psi 정도가 적합하다고 볼 수 있으며, 組織感은 4,000~5,000psi의 압력으로 압착하는 것이 좋고 그밖에 破損을 방지하기 위해서는 3,000psi 이상으로 압착하는 것이 좋았다.

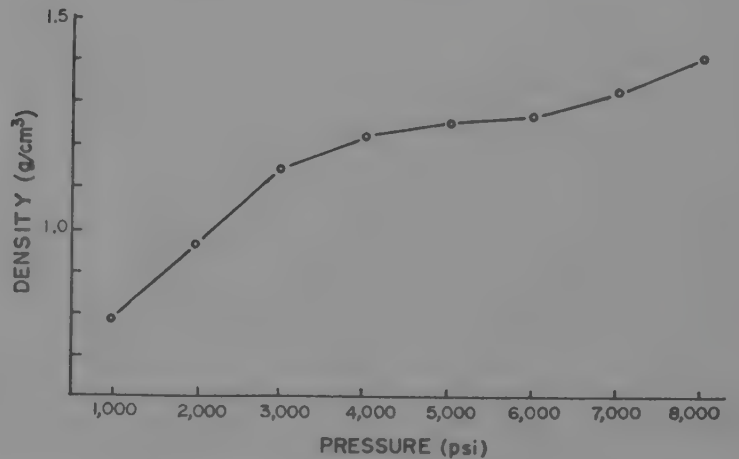


Fig. 5. Density of the product (Type 3) compressed with various pressures.

Table 4. Sensory evaluation of the product compressed under different pressures.

Pressure (psi)	1,000	2,000	3,000	4,000	5,000	6,000	7,000	8,000
Crispness	4*	6	7	8	7	6	6	7
Appearance	3	5	7	8	8	8	5	7

\*: excellent: 9, very poor: 1

Table 5. Crushing rate of the product compressed with various pressures.

Pressure (psi)	1,000	2,000	3,000	4,000	5,000	6,000
Crushing rate	crushed	crushed to 4 pieces	no crushed	no crushed	no crushed	no crushed

한편 1·2형의 경우 Table 1에 의거 혼합된 원료를 압력을 달리하여 10초간 압착성형한 제품의 체적감소율은 Fig. 6와 같다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 1,000 psi로 압착한 제품의 체적을 100으로 보았을 때 5,000~7,000psi로 압착한 제품은 체적의 감소율이 커서 각각 27~30% 및 42~43%나 되지만 그 이후에는 완만한 감소율을 보이고 있다. 따라서 單位重量當體積이 감소하므로 제품의 밀도는 당연히 증가하는바 5,000psi의 압

Table 6. Decrease of volume of the products compressed with various pressures.

sample	pressure(psi)	1,000*	2,000	3,000	5,000	7,000	9,000	12,000	15,000
A		100	84	80	73	70	69	68	67
B		100	67	62	58	57	57	55	55

\* : Assume 100 is the volume of the sample which were compressed at the pressure of 1,000 psi.

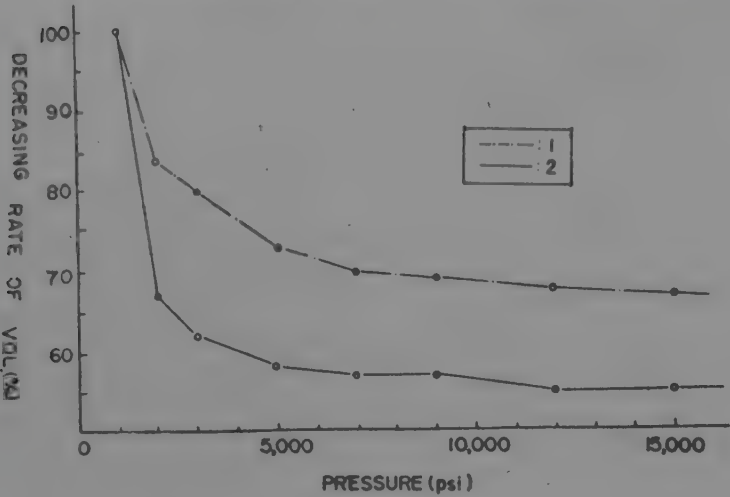


Fig. 6. Decrease of volume of the products (Type 1.2) compressed with various pressures.

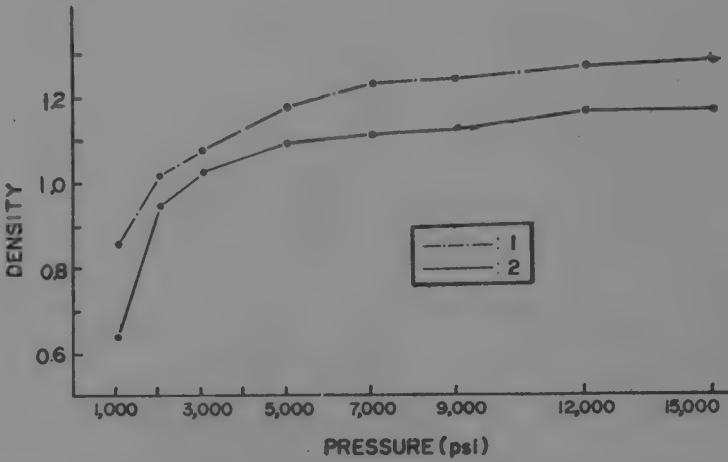


Fig. 7. Density of the products (Type 1.2) compressed with various pressures.

력까지는 그 증가율이 현저하여 1,000psi에서 각각 0.86 및 0.64이던 것이 1.12 및 1.10으로 증가하였고 그 이후에는 증가율이 완만하였다(Table 7 및 Fig. 7 참조). 여기서 1형보다 2형이 체적이 큰 이유는 2형의 경우多孔性인 膨化米 粉末을 사용함에 반해서 1형은 팽화미 대신 포도당을 사용한 때문이다.

또한 본 제품의 경도는 압력에 비례하여 상승하나 7,000psi 이상에서는 별로 증가하지 않았다(Table 8 및

Fig 8 참조)  
한편 압력을 달리하여 만든 성형제품들에 대해서組織感を 조사한 결과 대략 3,000psi로 압착한 제품이 적당하라고 하였고 5,000~7,000psi로 압착한 제품은 딱딱한 편이었다(Table 9 참조).  
이상의 결과를 종합해 보면 體積의 縮少面에서는 1,2형의 경우 5,000~7,000psi, 3,4형은 4,000psi 내외로 압착하는 것이 적합하다고 볼 수 있다. 이상과 같은 정

Table 7. Change of the volume and density of the products with increasing pressures.

types	pressure(psi)	1,000	2,000	3,000	5,000	7,000	9,000	12,000	15,000
1	Weight (g)	9	9	9	9	9	9	9	9
	Volume (cm <sup>3</sup> )	10.49	8.80	8.35	7.65	7.35	7.26	7.09	7.03
	Density	0.86	1.02	1.08	1.18	1.23	1.24	1.27	1.28
2	Weight (g)	9	9	9	9	9	9	9	9
	Volume (cm <sup>3</sup> )	14.13	9.43	8.72	8.22	8.12	8.04	7.71	7.71
	Density	0.64	0.95	1.03	1.10	1.11	1.12	1.17	1.17

Table 8. Hardness of the products compressed with various pressures.

unit: Kg/cm <sup>2</sup>									
types	pressure(psi)	1,000	2,000	3,000	5,000	7,000	9,000	12,000	15,000
1		3.5	8.0	12.6	14.3	15.5	16.0	16.3	16.6
2		1.5	5.2	7.7	10.6	11.8	12.3	12.7	13.0



Table 9. Crispness of the products compressed with various pressures.

pressure(psi)	1,000	2,000	3,000	5,000	7,000	9,000	12,000	15,000
types								
1	1*	1	2	3	3	4	4	4
2	1	1	2	2	3	3	4	4

\* 1: brittle, 2: moderate 3: hard, 4: very hard.

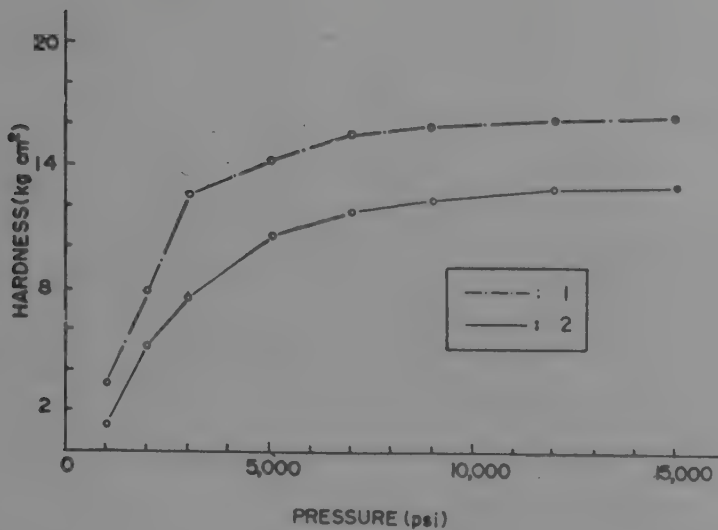


Fig. 8. Hardness of the products (Type 1, 2) compressed with various pressures.

도의 압력하에서 식품의 성분이나 기타 품질에 화학적인 손상이 없지만 고도압착에 의한 식품의 품질변화 여부를 시험한 결과 90,000~110,000psi로 혈청을 압착하면 완전응고되어 변성되었다고 한다. 한편 각종 전조식품을 120,000psi로 압착하여 시험한 또 다른 보고에 의하면 지방의 조직이 파괴되어 추출율이 증가하였을 뿐 성분의 변화는 찾아볼 수 없었고 다만 이와같은 압착제품의 복원성은 크게 떨어졌다고 한다<sup>(18)</sup>. 본 시험제품의 조직감에 있어서는 3,000psi로 압착하는 것이 좋겠으나 어떻게 하면 더 많은 식량을 오래토록 지닐 수 있느냐 하는 것이 더욱 중요하다. 설사 다소 딱딱하더라도 原料가 大部分 水溶性이어서 입안에 들어가면 녹기 때문에 硬度가 다소간 높더라도 體積을 가급적 줄일 수 있는 방향으로 제조해야 할 것이다.

이상 4가지 시험제품의 제조條件에 대하여 살폈거니와 이들의 營養素含量과 特徵을 보면 다음과 같다. 먼저 1,2형은 포도당 및 카세인 소오다등의 精製된 原料를 사용함으로써 不必要한 成分을 제거하였다. 또한 體內水分節約을 期할 수 있도록 炭水化物材料를 主로 하되 適當량의 蛋白質 및 脂肪을 添加하였다. 소량의 大豆油를 添加한 것은 必須脂肪酸 補給을 爲한 것이며, 전분 및 乳糖은 포도당의 一部를 代替한 것으로서 포도당에 비해서 소화흡수는 좋지 않으나 포도당의 甘味를 줄이고 持續的인 血糖量維持를 위하여 添加하였다. 1일

Table 10. Nutritional and physical properties of the products.

types	1	2	3	4
items				
Cal/100g	442	397	427	441
Protein(%)	15.3	5.8	12	12
Fat(%)	16.9	9.3	18	17
Carbohydrate(%)	57.0	72.4	55	59
Cal/g	4.4	4.0	4.3	4.4
Cal/cm³	4.9	4.4	4.1	4.2
Cal/man/day	1,500	1,500	2,580	2,640
Weight(g)/man/day	360	360	600	600
Volume(cm³)/man/day	341	375	632	632

1인분을 15.00Cal로 하였으나 엄격하게 1일 기준량을 정할 필요가 없으며 상황에 따라서 조정하되 최소한을 소비하므로써 구출시까지 식량을 보유하여야 할 것이다. 일본의 해상구난 식량의 경우 1인 1일분이 800Cal이나 이것을 절약하여 먹으면 3일 이상 먹을 수 있다고 하였다<sup>(21)</sup>. 다음 열량농축면에서 g 당 4.0~4.4Cal는 그렇게 高度로 농축되었다고는 볼 수 없다. 왜냐하면 高脂肪組成物을 분무건조하여 압착하면 g 당 6Cal 이상의 제품도 얻을 수 있기 때문이다<sup>(19)</sup>. 그러나 본 시제품 1,2형은 體內水分 保有를 위하여 脂肪을 많이 配合할 수 없다함은 前述하였다. 한편 3,4형은 穀類를 사용하되 粉狀으로 하지 않고 粗碎함으로써 밥의 기호성을 살렸다. 특히 보리나 밀쌀을 많이 사용하여 價格을 切減시켰다. 본 시험제품 3,4형을 外國의 유사제품과 諸元

Table 11. Several emergency rations per man per meal.

Rations	Trial product (type 3, 4)	USA	Formosa	Thailand
Weight(g)	200	180	145	270
Volume(cm³)	210	420	190	740
Specific gravity	0.95	0.43	0.76	0.36
Calorie	900	867	624	905
Protein(g)	27	20	19	34
Cal/cm³	4.1	2	0.86	1.21

을 비교하면 Table 11과 같다. 즉, 자유중국의 휴대구량을 제외하고는 1인 1일분이 영양소함량은 거의 비슷한 편이나 휴대성의 척도가 되는 비중에 있어서는 他製품에 비해서 2~3배나 되며 단위체적당 열량도 2~4배나 되어 他製품에 비하여 1/4정도의 크기이면서도 충분한 영양소를 함유하고 있음을 알 수 있다.

### 要 約

不意의 事故나 正常的인 炊事給食이 不可能한 狀況에 對備하여 携帶取食할 수 있는 壓搾 濃縮食品을 試製하였다. 즉, 原料는 포도당・전분・쌀・보리・카세인소오다・분유 및 植物性食用油等を 사용하였으며, 原料組成에 있어서 救急狀況下에서 사용될 1,2형은 炭水化合物을 主로 하되 適量의 蛋白質과 脂肪을 配合함으로써 體內水分을 節約할 수 있도록 조정하였다. 이들 시제품의 용적을 축소하기 위하여 4,000~7,000psi로 압착성형 하였으며, 특히 3,4형은 結착제로서 카세인소오다를 사용함으로써 取食性を 改善하였다. 또한 製品의 破損率을 줄이고 貯藏性を 높이기 위하여 被膜劑로 製品표면을 被膜하였다. 이와같이 만든 製品은 g 당 熱量이 4.0~4.4Cal, 1cm<sup>3</sup> 당 4.2~4.9 Cal 이었으며 다소 딱딱한 감이 있기는 하나 휴대・취식성이 좋았다.

### 참 고 문 헌

1. 小山榮三：食品工業, 10(18), 77(1967)
2. 日本運輸省船舶局：船航用救難食糧(1971)
3. Tate, J.N., Nathews R.D., and Stone H.: Technical Report, SRI 6300-160 (1969)

4. 京都大：農藝化學實驗書, 3卷, 日本産業圖書株式會社, P.1299(1957)
5. Horwitz W., Chichilo P., and Reynolds H. (ed): AOAC (1970)
6. 吉川外：食品の品質測定, 光琳書院, P42(1963)
7. Kramer, A.: *Food Technol.*, 17, 1596 (1963)
8. 松橋鐵治郎：食品工業, 14, (10), 17(1971)
9. Durst, J.R.: Technical Report, NASA, PR R-22-015-004 (1967)
10. NAS/NRC: Recommended Dietary Allowances (1964)
11. FAO: Energy and Protein Requirements (1971)
12. Whittingham, G.V.: A66-22121, American Institute of Aeronautic and Astronautics (1966)
13. Gamble J.L.: A Lecture Syllabus(6ed), Cambridge Press (1954)
14. Chichester, C.O.: Technical Report, A64-80133, ARAC, USA (1964)
15. Johnson, R.E.: *Am. Dietic Ass. J.* 45, 124 (1964)
16. Dymaza, H.A., Stoewgand G.S., and Hollender, H. A.: Technical Report, AD-676-138, ARAC.(1967)
17. Hamann, S.D.: Physico-Chemical Effects of Pressure, Butter Worths, London. P214 (1957)
18. Lampi, R.A.: Technical Report, FD-35, USA (1965)
19. Durst, J.A.: Technical Report, 66-29 FD, USA (1966)
20. 韓國科學技術研究所：보유자료 (1973)
21. 萬有榮養株式會社：救難食糧製品說明書(日本) (1965)



보일드 굴 통조림의 저장에 따르는 변색원인에 관한 연구

제 1 보 · 굴의 갈변 원인 색소의 분리 및 그 분광학적 성질

이 태 념\* · 장 유 경\*\* · 최 춘 언\*\*\*

서울대학교 사범대학 화학과\* · 한양대학교 사범대학 가정과\*\* · 농어촌 개발공사\*\*\*  
(1974년 11월 16일 수리)

Studies on the Mechanism of Pigmentation during Storage of Canned Boiled Oysters

I. Isolation and Spectroscopic Characterization of Pigments Isolated from Brown Oysters

by

T.Y.Lee, Y.K.Chang\* and CU.Choi\*\*

Seoul National University\* · Hanyang University\*\* · Agricultural and Fishery Development Corporation\*\*\*  
(Received November 16, 1974)

Abstract

Pigments were extracted by aqueous acetone from the boiled canned oyster colored during storage and then the components were separated by thin layer chromatography.

Totally eleven pigments could be isolated including one yellow, one red, five orange or reddish orange and four green components, and their UV-visible spectra were measured. It can be envisioned from the electronic spectral study and color reaction on the individual pigments isolated from the brown acetone extracts that the green pigments as well as most of the yellow orange ones may be porphyrin derivatives originated probably from the chlorophyll and some of the orange pigments contains ketocarotenoids. In particular, the pigment of band 8 which is expected to be pheophytin a or its derivatives and the carotenoid band 7 seem to be the major pigment.

The close resemblance of the chromatogram of the colored muscle extract to that of the viscera suggests that the brown coloring material is probably originated from the viscera pigments.

서론

1970년경 부터 남해안지방에서 굴양식이 성행됨에 따라 1973년에는 약 78,602 ㄲ(껍질채 무게)의 양식 생산고(1)를 나타내게 되었고 이에 따라 그 가공도 활발해졌다.

현재 굴의 가공품은 대부분 통조림으로서 훈제기를 통조림, 보일드 통조림 합해서 1973년도 가공실적은 현주소 : 한국과학기술연구소 \*\*\*

5,326 ㄲ(2)이 되고 있다. 그러나 굴 통조림 특히 보일드 굴통조림의 품질상 문제점으로 크게 부각된것은 제품 저장시의 변색 문제이다.

통조림후 시간경과에 따라 점차 황색, 황갈색, 적갈색(赤褐色) 때로는 녹색(綠褐色)으로 변색되어 보일드굴 통조림의 품질을 저하시키고 있다. 굴 통조림의 변색 그중에서도 녹색변(綠變) 현상은 일찌기 알려졌으나 이에 대한 연구는 비교적 최근에 시도 되었다. 즉 Iyama

et.al.<sup>(3)</sup> Yamasaki<sup>(4)</sup> 등은 녹변이 내장에서 이행된 chlorophyll이라 추정한다. Kimura<sup>(5)</sup> 등은 chlorophyll-a 유사물질, Osada 등<sup>(6~8)</sup>은 chlorophyll-a 유도체 내지 그 Cu 유도체가 아닌가 추측하였다. 한편 황갈변 굴의 변색에 대해서는 식품의 일반 갈변 현상의 원인과 같이 Yamasaki<sup>(4)</sup>의 Maillard reaction product를 가정한 실험, Fujii<sup>(9)</sup>의 tyrosine에서 유래된 polyphenol을 가정한 검토가 있으나, 갈변을 일으키는 색소 물질을 규명한 보문은 별로 없다.

저자들은 남해산 양식굴로 만든 황변 보일드 통조림으로 부터 황변 원인물질이라 생각되는 색소들을 분리하고 그 성질을 검토하여 새 지견(知見)을 얻었으므로 그 결과를 보고하고자 한다.

## 실 험

### 1. 실험재료 및 기구

1) 시료 : 굴통조림은 전남(全南) 여천군(麗川郡) 화정면(華井面) 개도리(蓋島里) 소재의 굴양식장에서 채취한 산란(産卵)전의 양식굴(*Crassostrea gigas*)을 여수(麗水)지방 통조림 공장에서 일반표준 가공법에 따라서 제조한 시제품(試製品)을 사용하였다.

2) 시약 : 특별한 언급이 없는한 모든 시약은 화학용순품(純品)을 사용하였다. 사용한 용매는 아세톤, 메탄올, 에탄올, 에테르, 에틸아세테이트, 헥산, 메틸렌클로라이드 등이며 후자의 경우 과산화물을 제거하기 위하여 환원철(還元鐵) 존재하에 차광(遮光)상태에서 증류하여 정제한 것을 사용하였다. 크로마토그래프(thin layer chromatograph)용 용매와 스펙트럼 측정에 사용한 용매는 모두 분별 증류후 실리카겔 칼럼(silica gel column)을 통과시켜 정제한 것이다. TLC용 실리카겔은 Merck AG Darmstadt 제의 Kieselgel G Nach Stahl 및 Type 60 형을 사용하였다. 질소는 뉴코리아제 특수순수품을 사용하였다.

3) 기구 : 가시부흡수(可視部吸收) 스펙트럼은 Cary Model 14 Recording Spectrophotometer로 측정하였고 진공 농축은 Fisher Scientific Rotary Evaporator를 사용하였다.

### 2. 실험방법

1) 굴색소의 추출 : 제조후 2개월 경과된 굴 통조림 한통중에서 굴내장(消化盲囊) 16g과 변색된 굴의 살부분 7g을 각각 따로 분리하여 아세톤 100ml에 각각 넣고 하룻밤 방치하였다. 이 아세톤 추출액을 rotary evaporator로 감압 농축시킨후 질소를 주입시켜 상압에 이르게 한 다음 증류수로 희석하여 분액 깔대기(separatory funnel)에서 에테르로 추출한 다음 증류수로 3회 세척

하였다. 다음 에테르층을 무수(無水)황산 나트륨으로 건조시켜 재 농축 시킨 다음 TLC로 색소를 분리하였다.

2) Thin Layer Chromatography에 의한 굴색소의 분리 : 20×20 cm의 TLC용 유리판에 1mm두께의 실리카겔을 도포(塗布)한후 105°C에서 30분간 활성화시키고 차광(遮光)상태에서 질소 가스를 흘리며 헥산(*n*-hexane) 및 아세톤(100:4) 혼합용매로 전개시키어 세척한 후 건조시켰다. 이렇게 제조한 TLC판에 위의 추출 농축액을 spot한후 질소로 채운 전개조(24×24×12 cm)에 넣고 차광상태에서 전개(development)시킨다. 실리카겔판에 사용한 전개용매는 가장 분리가 잘 되었던 메틸렌클로라이드, 에틸아세테이트(85:15 v/v)혼합용매를 사용하였다. 전개가 끝나면(약 30분) 질소 기류하에서 용매를 날려보낸 다음 TLC판에 분리된 각 색소대를 감압분취(減壓分取)장치를 사용하여 작은 유리칼럼에 모아 메탄올로 용출(溶出)시킨다.

이 메탄올 용액을 저온(40°C 이하)에서 rotary evaporator로 감압농축 시킨후 질소 환경하에서 무수 에탄올에 녹여 가시부 흡수 스펙트럼을 측정하였다.

3) 발색반응(發色反應) : TLC에 의하여 분리된 굴색소 크로마토그램 위에 다음의 각 발색시약을 굴색소가 전개 분리된 TLC판에 직접 분무(噴霧)한 후 서서히 기열하면서 변색(變色)을 관찰하였다.

- 가) 0.1% *n*-bromosuccinimide의 클로로포름용액
- 나) 삼염화 안티몬(SbCl<sub>3</sub>)의 클로로포름 포화용액
- 다) NaBH<sub>4</sub>의 1% 메탄올 용액
- 라) 0.4% 2,4-dinitrophenyl hydrazine의 염산산성 메탄올 용액

## 결과 및 고찰

### 1. 굴단면의 형태와 색소 분포

가공조건 또는 저장기간에 따르는 색의 변화는 저장기간이 오래될수록 변색 정도가 심한 경향이 있는것은 사실이지만 가공조건 여하를 막론하고 저장기간 2개월 이내에 이미 변색되기 시작하고 있었다.

통조림 굴의 단면을 보면 굴 중심부의 내장(消化盲囊)부분은 청록색을 띄고 있으며 그 주위는 황갈색 색소가 방사상(放射狀)으로 확산되고 있는듯 내부에서 외부로 향하여 농도가 옅어지고 있으며 색소가 굴 표면부위까지 번지고 있음을 관찰할 수 있었다. 이 부분은 굴의 살(貝肉)부분이 황갈색 반점(斑點)으로 착색(着色)된 부위에 해당된다.

생굴의 내장색은 굴의살 부분을 통해서 보면 흙색으로 보이지만 절개(切開)하여 관찰하면 다갈색(茶褐色)



을 띄고 있다. 그러나 열변성(熱變性)된 것은 통조림 굴 단면에서 관찰된것과 같이 중심부는 암녹색(暗綠色)이며 그 주변에는 황갈색을 띄고 있음을 볼수 있었다. 이 사실로 미루어서 원래 생굴에서는 다갈색이었던 내장 색소가 열에 의해서 변성되면서 대부분은 청록색으로 변하고 일부분은 황갈색 색소로 변화하였던가 또는 일단 열변성된 청록색 색소중의 일부가 황색으로 변화되는 것이 아닌가 추측된다.

절단(切斷)한 통조림 굴표면에 아세톤을 떨어뜨려보면 굴의 살 부분에 확산침투되어 있는 것으로 보이는 황갈색 색소가 재빨리 용출되어 굴의 살 부분은 탈색이되고 아세톤 용액은 황갈색을 띄움을 관찰할 수 있었다. 이러한 점으로 미루어 보아 굴의 살부분의 황갈색으로 변화되는 형상(形狀)은 앞서 열변성에 따르는 단면의 색상변화 관찰의 결과와 함께 내장부위의 색소가 용출(溶出)확산된 결과라고 볼수 있다. 그리고 굴의살을 물들이고 있는 황갈색 색소는 함수(含水) 아세톤(굴 중의 물에 의하여 희석되고 있음)에 잘녹는 색소임을 알 수 있었다. 또한 이 색소는 헥산(*n*-hexane)벤젠등에도 용해되는 지용성(脂溶性)색소이며 함수 아세톤, 에탄올, 메탄올 등에 잘녹는 '사실로 보아 극성(極性)이

비교적 큰 색소임을 추측할 수 있다.

2. 아세톤추출액의 크로마토그램(chromatogram)

굴 내장(消化盲囊) 및 살 부분으로부터 함수(含水)아세톤에 추출된 암황갈색(暗黃褐色) 농축액(濃縮液)을 각각 실리카겔 크로마토그래피에 의해서 얻은 크로마토그램은 그림 1a,b와 같다.

시료도포(試料塗布)에 앞서 헥산(*n*-hexane)과 아세톤(100 : 4 v/v) 혼합용매로 전개시켜 세척시킨 실리카겔 판을 사용하면 사전에 용매로 세척처리를 하지않은 실리카겔 TLC에 비해, 분리상태가 보다 양호함을 알수 있었다.

위의 그림에서 보는바와 같이 황변패육(黃變貝肉)을 추출하여 얻은 분리 색소의 크로마토그램은 청록색 소화맹랑(消化盲囊)에서 얻은 색소의 그것과 아주 유사(類似)하였으며 단지 각 색소대(色素帶)의 상대적인 농도에만 차이(差異)를 관찰할 수 있었다.

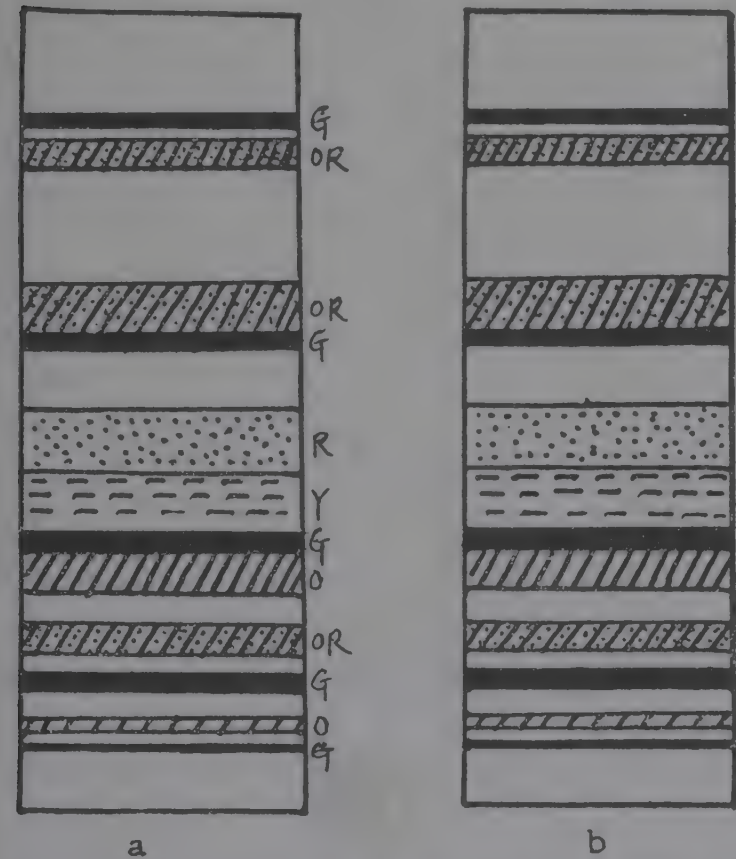


Fig. 1. Thin layer chromatograms of pigments extracted with aqueous acetone from canned boiled oyster: (a), muscle; (b), viscera. Adsorbent : Silica gel G Solvent : Methylene chloride: ethyl acetate=80 : 20

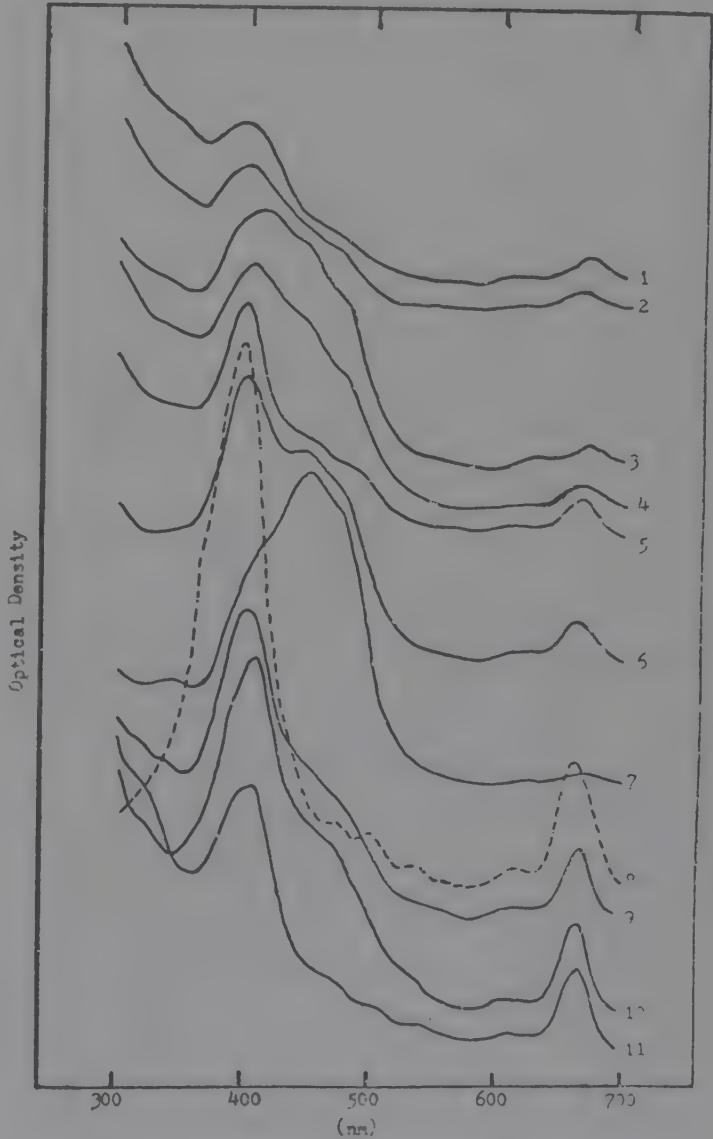


Fig. 2. Absorption spectra of each pigment isolated from canned boiled oyster viscera. Optical density is not to scale. The spectral numbers (1-11) are in order of increasing Rf values.

Table 1. Electronic absorption spectral characteristics of pigments isolated from canned boiled oyster viscera

No. of bands in order of increasing R <sub>f</sub> value	Color	Absorption maxima in ethanol (in nm)
1	Orange	400, 665
2	Green	400, 665
3	Orange-red	417, 445, 665
4	Orange	402, 665
5	Green	400, 665
6	Yellow	402, 445, 470, 665
7	Red	450
8	Green	400, 470, 500, 530, 610, 665
9	Orange-red	403, 445, 665
10	Orange-red	400, 445, 667
11	Green	410, 540, 610, 667

분리된 색소의 수는 원점(原點)에 남아있는것 이외에 11종류였다. 그중 4종은 녹색 내지 청색 물질이며 나머지의 것은 황색, 등색 또는 적색을 나타내었다.

### 3. 단리(單離)된 각색소의 흡수 스펙트럼

크로마토그램상에서 4개의 녹색 색소와 5개의 등색, 1개씩의 황색과 엷은적색 색소로 분리된 각 색소를 에탄올 용액에서 흡수스펙트럼을 측정한 결과는 그림 2와 표 1에서 보는 바와 같다.

밴드 7을 제외하고는 모두 400 nm 근방에 큰 흡수극대(吸收極大)와 665nm 내지 667 nm 에 작은 흡수극대를 보여주고 있다. 665 nm 근방의 장파장부(長波長部)의 흡수와 더불어 400 nm 또는 410 nm의 큰 흡수극대는 18개의 켄주게이트(conjugate)된  $\pi$ -전자를 갖고있는 18 annulene 인 tetrapyrrol 를 함유(含有)하는 porphyrin화합물의 특징을 나타내는 스펙트럼<sup>(10,11)</sup>으로써 400 nm내지 410 nm의 흡수는 소위 Soret band 임을 알수 있다.

따라서 밴드 7의 색소를 제외한 모든 황색, 등색 및 청록색 색소들은 주로 porphyrin 유도체가 아닌가 추정된다. 이중에서 밴드 8은 400 nm의 Soret band 이외에 498, 533, 612 및 667 nm의 흡수대를 갖는 pheophytin a<sup>(12,13)</sup> 내지 이것과 구조가 유사한 porphyrin 화합물로 추측된다.

### 4. 각색소의 발색반응(color reaction)

등색(橙色)의 밴드 7 색소는 450 nm에 흡수극대를 갖는 비 porphyrin 화합물으로써 SbCl<sub>3</sub>의 클로로포름 포화용액에 의해 적갈색(赤褐色)을 띄었다가 서서히 가열함

에 따라 청자색(靑紫色)을 나타낸다. 그리고 이것을 에탄올 용액에서 NaBH<sub>4</sub>로 환원시키면 황색으로 변색되며 2,4-dinitrophenyl hydrazine에 의하여 색이 진해짐을 관찰할 수 있었다. 이러한 성질로 미루어 보아 밴드 7은 카르보닐 원자단을 갖고있는 carotenoid 색소로 정되며 *n*-bromosuccinimide를 작용시켜도 색상 변화 없는 것으로 보아  $\beta$ -ionone 고리를 가진 구조가 아닐 것으로 생각된다.<sup>(14)</sup>

한편 밴드 9는 NaBH<sub>4</sub>에 의하여 환원되어 황색으로 변하며 2,4-dinitrophenyl hydrazine에 양성(陽性)임에 비추어 역시 카르보닐 원자단을 갖는 화합물로 추측된다. 또한 SbCl<sub>3</sub> 시약에 의하여 황등색에서 녹색으로 변하는 사실로 보아 conjugated polyene chain을 갖고 있을음을 짐작할수 있다. 그러나 스펙트럼의 모양을 고려하면 아마도 밴드 9는 carotenoid가 혼재(混在)된 porphyrin 유도체로 판단된다. 밴드 3, 4 및 6의 색소도 carotenoid가 혼재된 porphyrin 유도체로 추정된다.

## 요 약

저장중에 변색(變色)된 굴통조림의 황변패육부위(黃變貝肉部位, 生殖巢) 및 청록색 내장(주로 消化盲囊)을 각각 함수(含水) 아세톤으로 추출하여 얻은 색소 물질들을 실리카겔 크로마토그래피로 분리하였다.

함수 아세톤으로 추출한 색소 추출액으로 부터 11종의 황색(1종), 적색(1종), 등색 또는 적등색(赤燈色)(5종) 및 녹색(綠靑)(4종) 색소를 분리하고 각각의 가시광선 흡수 스펙트럼을 얻었다.

전자 흡수 스펙트럼 및 몇가지 발색반응(發色反應)에 의하여 함수 아세톤에 의해 추출되는 황갈색(黃褐色) 색소액의 성분을 검토한 결과는 다음과 같다. 즉 청록색색소에 있어서는 물론 대부분의 황등색 색소들도 클로로필(chlorophyll)의 분해로 유래되었다고 생각되는 포르피린(porphyrin) 유도체이며 일부의 황등색 색소는 carbonyl 원자단을 가진 캐로틴오이드(carotenoid)로 추정되었다. 특히 피오피틴(pheophytin) a 내지 그 유연체(類緣體)라고 생각되는 밴드 8의 색소와 캐로틴오이드라 추정되는 밴드 7의 색소가 함량이 높은 주요 색소들이다.

황변패육(黃變貝肉)의 추출물의 크로마토그램이 내장의 추출액의 그것과 정성적으로 유사한 점으로 미루어 보아 패육(貝肉)의 황변물질(黃變物質)은 내장 색소에서 유래되며 이 황갈 변색을 일으키는 porphyrin 유도체 및 carotenoid 들은 함수 아세톤에 잘 용해되는 성질의 것임을 알수 있었다.



참 고 문 헌

- 1) 어업 생산량 통계 : 1973 4/4분기(수산청) (1974).
- 2) 수산검사자료 : 9~12(중앙수산검사소) (1973~74).
- 3) 井山滿雄・山崎潤・砂川滿男・前梶健治・今井寛 :  
罐詰時報, 44, (2) 53 (1965).
- 4) a. 山崎潤・井山滿雄・砂川滿男・今井寛 : 罐詰時報,  
44, (3) 39 (1965).  
b. 山崎潤・井山滿雄・砂川滿男・今井寛 : 罐詰時報,  
44, (3) 44 (1965).
- 5) 木村知博 : 日本水産學會誌, 35, (1) 67 (1969).
- 6) 長田博志・大塚滋・志賀岩雄 : 日本食品工業學會誌,  
16, 197 (1969).
- 7) a. 長田博志・大塚滋 : 日本食品工業學會誌, 17, (6)  
237 (1970).  
b. 長田博志 : 日本食品工業學會誌, 17, (7) 286  
(1970).
- c. 長田博志 : 日本食品工業學會誌, 17, (7) 292  
(1970).
- d. 長田博志 : 日本食品工業學會誌, 17, (12) 565  
(1970).
- 8) 長田博志 : 日本食品工業學會誌, 19, (7), 304  
(1972).
- 9) 藤井實・藤村清二・罐詰時報, 44, (2) 50 (1965).
- 10) Gonterman M.: *J. Chem. Phys.*, 30, 1139 (1959).
- 11) Gonterman, M.: *J. Mol. Spect.*, 6, 138 (1961).
- 12) Holt, A.S. and Morley, H.V.: *Can. J. Chem.*, 37,  
507 (1959).
- 13) Kang-Ho Lee: *Bull. Korean Fish. Soc.*, 2 (2) 105  
(1969).
- 14) Petracek, F.J. and Zechmeister, L.: *J. Am. Chem.  
Soc.*, 78, 1427 (1956).

# Inhibition of Over-oxidation of 11 $\beta$ -17 $\alpha$ , 21-trihydroxy-pregna-1, 4-diene-3, 2-dione in Fermentative Process.

Moo Bae

Applied Microbiology Lab , Korea Institute of Science and Technology  
Seoul, Korea

(Received August 24, 1974)

## Prednisolone 발효중의 산화분해 저지법

배 무  
한국과학기술연구소  
응용미생물연구실

### ABSTRACT

Inhibition of over-oxidation of prednisolone in the fermentation has been studied by using vegetative cells as enzyme source.

Firstly, *A. simplex* (ATCC 6946) was demonstrated to degrade prednisolone in the vegetative culture of the microorganism.

Over 72% of hydrocortisone was transformed into prednisolone by 3 hours of the fermentation. However, the prednisolone produced was considerably oxidized forming over-oxidation product in 8 hours of fermentation period with the intact cells.

Secondly, in order to depress the over-oxidation and the breakdown of the steroid skeleton of prednisolone, chelating agents such as  $\alpha\alpha'$ -dipyridyl, o-phenanthroline and 8-hydroxyquinoline were added to the fermentation broth. Consequently, the breakdown of prednisolone by the intact cells was able to be remarkably retarded and an intermediate regarded as an oxidized product derived from prednisolone was accumulated, by the addition of  $\alpha\alpha'$ -dipyridyl in the fermentation.

### INTRODUCTION

Vischer et al<sup>(1)</sup> and Nobile<sup>(2)</sup> reported that it was possible to introduce a 1,2 double bond into ring A of the steroid nucleus to transform hydrocortisone to  $\Delta^{1,4}$ -pregnadiene-11 $\beta$  17 $\alpha$ , 21-triol-3,20-dione (prednisolone) through the use of *Corynebacterium simplex*.

Since then, a large number of microorganisms have been found to carry out 1-dehydrogenation

of steroids.<sup>(3,4)</sup> And, as practical application of most important 1-dehydrogenation of steroids, prednisolone can be prepared from hydrocortisone by fermentative process or with the acetone-dried cells of *Arthrobacter simplex*. For the purpose of the optimal application of 3-ketosteroid- $\Delta^1$ -dehydrogenase, two stage fermentation can be employed for the production of 3-keto- $\Delta^{1,4}$ -steroids. The first fermentation is run on as cell growth and as the enzyme production and the



second fermentation is run on as the enzyme reaction of the substrate. In second fermentation the acetone-dried cell enzyme and the vegetative cell enzyme can also be used as the reaction enzyme source. When the growing culture of *Arthrobacter simplex* was employed in preparation of the 1-dehydrosteroids,<sup>(9)</sup> a considerable amount of the steroid was found to yield over-oxidation products.

Fried et al<sup>(4)</sup> and Vischer et al<sup>(1)</sup> reported that the some molds cleaved the 17 $\beta$ -acetyl side chain while introducing a 1,2 double bond into the ring A of 17-deoxysteroids, and that  $\Delta^{1,4}$ -steroid could be produced without over-oxidation by using selected species of *Alternaria*, *Calonectria* and *Ophiobolus*, and by *Didymella lycopersia*.

Schubert et al<sup>(5)</sup> and Dodson group<sup>(6)</sup> showed by the use of *Mycobacterium smegmatis* and *Arthrobacter* sp. respectively that the initial steps of the microbiological degradation of steroid skeleton might involve a 1-dehydrogenation and a 9 $\alpha$ -hydroxylation with the cleavage of the cleavage of the steroid ring B.

Trufitt<sup>(7)</sup> isolated *Proactinomyces* sp. from soil capable of utilizing steroid which yield Windaus's keto acid as an intermediate by the disruption of ring A at C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>.

Bae et al<sup>(8)</sup> previously reported that sterols were degraded ultimately to carbon dioxide and water by many soil bacteria and to accumulate androsta-1,4-diene-3,17-dione and androst-4-ene-3,17-dione in the presence of  $\alpha\alpha'$ -dipyridyl in medium.

Sih<sup>(10)</sup> reported that 9 $\alpha$ -hydroxyprogesterone and 9 $\alpha$ -hydroxy-androstene-dione accumulated in the progesterone fermentation with *Nocardia* restricts in the presence of KCN.

The methods of inhibiting the breakdown of the steroid skeleton were demonstrated by the use of chelating agent<sup>(8)</sup> and by the modification of steroids skeleton such as 6 $\beta$ , 19-oxido steroids resistant against the microbial attack.<sup>(10)</sup>

This paper reports that *A. simplex* was able to degrade prednisolone in the growing culture, and that chelating agents would be able to prevent the breakdown of the steroid skeleton in the

process of preparing prednisolone ( $\Delta^{1,4}$ -steroids) from ( $\Delta^4$ -steroids) hydrocortisone by fermentative process.

## MATERIALS AND METHODS

### Microorganism

The growing culture of *Arthrobacter simplex* (ATCC 6946) was used in the fermentation.

### Fermentation

The seed culture of the microorganism was prepared in a culture medium consisting of 1% beef extract, 1% peptone and 0.5% sodium chloride by incubating at 28°C for 24 hours on a reciprocal shaker. The pH of the medium is adjusted to 7.0 before sterilization. An aliquot of the vegetative culture corresponding to 5% was used to inoculate 100 ml Erlenmeyer flasks containing 20 ml of the medium. The culture was incubated at 28°C on a reciprocal shaker operating at 200 rpm for 72 hours and then followed by the addition of several 2-400 mg of finely powdered hydrocortisone and a given amount of a test chelating agent to the culture flasks. The fermentation was run on for subsequent 7-24 hours under the same conditions as mentioned above. A test compound in the inhibition experiment was added on the initial stage of fermentation at the final concentration of 10<sup>-3</sup> and 10<sup>-4</sup> M.

### Extraction and Separation of Steroids

At the intervals of 7, 9 and 24 hours, the fermentation broth was filtered with the aid of a diatomaceous earth at pH 5.0 and then steroids were extracted with an equal volume of ethyl acetate twice. The extract of a broth sample was dried over anhydrous sodium sulfate and concentrated. Prednisolone in the extract was separated from the residual hydrocortisone and over-oxidation products by thin layer chromatography of kiesel gel G using benzene-dioxane (2:1,) as solvent system. The steroids on the plate were detected with conc. sulfuric acid heating at 110 °C for 10 min. or by UV light.

### Detection and determination of hydrocortisone and prednisolone

The progress of microbial conversion of  $\Delta^4$ -steroid was detected and determined quantitatively.

tively. For the quantitative determination, an aliquot of the ethyl acetate extract of a fermentation broth was subjected to thin layer of kiesel-gel GF 254 nach stahl and chromatographed with the same solvent system. Prednisolone was recognized as distinctive UV absorbing spot and hydrocortisone as a fluorescent spot on the thin layer.

The spots of prednisolone and hydrocortisone were scraped out under UV light and eluted out with dioxane and ethyl ether. The eluants were quantitatively determined in spectrograde methanol by spectrophotometer at 242 m $\mu$ . The standard curves of prednisolone and hydrocortisone were prepared using authentic samples by spectrophotometer and were linear over the range 0-20  $\mu$ g/ml at 242 m $\mu$ .

Results and Discussion

1) Decomposition of hydrocortisone by *A. simplex*

$\Delta^4$ -3-ketosteroids decomposing ability of *A. simplex* has been recognized as mentioned above. And Naito et al<sup>(12)</sup> reported that the side chain degrading products of hydrocortisone were 11 $\beta$ -hydroxyandrost-4-ene-3, 17-dione and 11 $\beta$ -hydroxyandrosta-1, 4-diene-3, 17-dione as intermediates

by the use of *Pseudomonas chloraphis* IAM 1511. In preparation of prednisolone in this experiment as shown in Table 1, it was also demonstrated that in the conversion of hydrocortisone into prednisolone, it did not reach 100% of the product, even if hydrocortisone as substrate completely disappeared from the culture broth. The result of Table I shows that the prednisolone, once transformed up to over 75% of hydrocortisone by 3 hours of fermentation, was considerably decomposed in 8 hours of fermentation period when substrate was added to the vegetative culture at the concentration of 0.05 %. Thereafter, both substrate and the product have gradually disappeared according to the progress of fermentation. Thus, *A. simplex* ATCC 6946 was proved to degrade prednisolone in a vegetative culture of the microorganism. In the process to use the growing culture as the enzyme source, relatively large amount of hydrocortisone as substrate could be converted into prednisolone by a given amount of the growing culture, compared with the reaction by the acetone-dried cells as the enzyme source. The decomposition by over-oxidation could be reduced by the regulation of fermentation period and by the increase of the amount of hydrocortisone supplemented in powdery state up to 0.5%.

Table 1. The Yield of Prednisolone from Hydrocortisone and its Over-oxidation by the Action of *A. simplex*.

Fermentation periods	Concentrations of substrate	Transformation	
		Recovery of Hydrocortisone	Prednisolone
2hr	0.05%	37.5%	56.3%
3	"	20.0	72.5
4	"	16.0	49.5
6	"	14.5	46.8
8	"	trace	31.3
3hr	0.2%	35.5	62.5
24	"	10.0	77.0

Before the supplement of substrate for the fermentation, *A. simplex* was cultivated for 72 hours.

2) Inhibition of microbial over-oxidation of prednisolone

The microbial degradation of hydrocortisone might be presumably classified to the following

steps; (i)  $\Delta^1$ -dehydrogenation, (ii) the cleavage of the 17 $\beta$ -acetyl side chain, forming C<sub>19</sub>-steroids,<sup>(12)</sup> and the lactonization at the ring D, (iii) the breakdown at the ring B of the steroid skeleton,



forming 9 $\alpha$ -hydroxy-steroid, followed by the formation of a phenolic A-ring and 9-keto-9, 10-seco-steroids. <sup>(13)</sup>  $\alpha\alpha'$ -dipyridyl, ortho-phenanthroline and 8-hydroxyquinoline as chelating agents of mainly Fe<sup>2+</sup> were added to the fermentation broth to depress the breakdown of the steroid skeleton of prednisolone. As it was estimated

from the previous experiment<sup>(8)</sup> with cholesterol,  $\alpha\alpha'$ -dipyridyl was found to be the most favorable inhibitor for the depression of breaking the steroid skeleton of prednisolone in this fermentation, but did not depress the  $\Delta^1$ -dehydrogenation of hydrocortisone by *A. simplex* as shown in Table 2. And hydrocortisone was mostly transformed into

Table 2. Effects of  $\alpha\alpha'$ -dipyridyl on the Depression of breaking Prednisolone in the Vegetative Culture of *A. simplex*.

Fermentation periods	Concentration	Hydrocortisone	Prednisolone	Oxidation product
3hr	none	18%	64%	—
"	1 $\times 10^{-3}$ M	21	76	+
5hr	none	11	58	$\pm$
"	1 $\times 10^{-3}$ M	9	66	+
7hr	none	trace	41	+
"	1 $\times 10^{-3}$	trace	60	++
10hr	none	trace	24	+
"	1 $\times 10^{-3}$ M	trace	55	++
24hr	1 $\times 10^{-3}$ M	trace	53	+
48hr	1 $\times 10^{-3}$ M	trace	49	++

Concentration of substrate: 0.01%

- 1) Oxidation product: spot in Rf=0.07, using benzene dioxane (2:1) as solvent system of TLC.  
(+) detected, (—) not detected
- 2) Hydrocortisone: Rf=0.42 color with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Yellow green
- 3) Prednisolone : Rf=0.29 color with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Red brown

prednisolone in 8 hours with or without  $\alpha\alpha'$ -dipyridyl. The metabolite formed from prednisolone was detected at 0.07 of Rf value (Rf of prednisolone: 0.29) on the thin-layer plate developed with benzene-dioxane (2:1) as solvent system. The oxidation product, presenting red brown color with conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> spraying, seems to be an intermediate with the cleavage of 17-acetyl side chain of prednisolone<sup>(12)</sup> or certain oxidized intermediate. Although the oxidation product temporary formed without  $\alpha\alpha'$ -dipyridyl, it was steadily accumulated on the addition of  $\alpha\alpha'$ -dipyridyl in the growing culture. The reaction step of the inhibition by the agent appears to be estimated from the result that androst 4-ene-3, 17-dione, and 21-hydroxy-prega-4-ene-3, 20-dione were good substrates for the 9 $\alpha$ -hydroxylase from *Nocardia restrict*. <sup>(14)</sup>

### 요 약

Hydrocortisone에서 Prednisolone을 발효학적으로 제조함에 있어서 발생하는 산화분해 현상을 방지하기 위하여 저해제를 이용한 방법이 연구되었다.

첫째, *A. simplex* (ATCC 6946)의 생균을 사용하여 발효시키는 과정에서 Prednisolone이 분해된다는 현상을 밝혔다. 발효후 3시간만에 기질인 hydrocortisone의 72% 이상이 prednisolone으로 전환되었으나 시간이 경과하여 8시간이 지나면 이균의 생균세포는 상당량의 prednisolone을 산화 분해하였으며 한편으로는 분해중간산물을 생성하였다.

두째로는, prednisolone의 산화분해를 억제하기 위하여  $\alpha\alpha'$ -dipyridyl과 같은 chelating agents를 발효액에 첨가하였다. 그 결과 이균의 생균세포에 의한 steroid 핵의 산화분해는 현저히 억제되었으며 또한 산화중간산물이 축적되었다. 이중간산물은  $\alpha\alpha'$ -dipyridyl의 첨가에 의하여 한층 현저하게 나타났다.

## ACKNOWLEDGEMENT

The author wishes to thank Miss Yeong Ok Park for her excellent technical assistance in performing this experiment.

## REFERENCES

1. Vischer, E: Mikrobiologische Herstellung Von 1-Dehydro Steroiden, *Helv. Chim. Acta*, **38**, 385-840(1955)
2. Nobile, A: Microbiological Transformation of Steroids I.  $\Delta^1,4$ -diene-3-ketosteroids. *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 4184(1955)
3. Iizuka, H: Microbial transformation of steroids & alkaloids, University of Tokyo press, Tokyo p135(1967)
4. Fried, J, R.W. Thoma and A. Klingsberg: *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 5764(1953)
5. Schubert, K, K.H. Böhme and C. Hörhold-2. *Naturforsch.*, **16B**, 584 (1960)
6. Dodson, R.M. and R.D. Muir: *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4627(1961)
7. Turfitt G. E: *J. Bacteriol.* **47**, 487(1944), *ibid* **54**, 557(1947), *Biochem. J.* **42**, 376(1948)
8. Bae M., M. Nagasawa, T., Tamura and K. Arima: The meeting of Agri. Chem. Soc. (Hokkaido) Abstract. 81(1964), *Agri. Biol. Chem.* **33**, 1636(1969), *Agri. Chem. Soc. (Tokyo) Abstract*, 63(1965), *Agri. Biol. Chem.* **33**, 1644(1969)
9. Kondo E. and E. Masuo: *J. Gen. Appl. Microbiol.* Vol. 7 No. 2 113(1961)
10. Sih, C.J., S.S. Lee, Y.Y. Tsong, D.C. Wang and F. N. Chang: *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1387 (1965)
11. Sih, C.J.: *Biochimica et Biophysica Acta* **62**, 541(1962)
12. Naito, A., Y. Sato, H. Iizuka and K. Tsuda, : *Steroids*, **3**, 327(1964)
13. Pan S.C., Joan Semar, Barbara Junta, and P.A. Principe: *Biotechnology and Bioengineering Vol. XI* 1183(1969)
14. Chang F.N. and C.J. Sih: *Biochemistry*, **3**, 1551(1964)



## 冬季 鎭海 · 馬山海域의 重金屬

郭 熙 相 · 李 鍾 華

韓國海洋開發研究所

## HEAVY METALS IN THE SEA OFF JINHAЕ AND MASAN DURING WINTER PERIOD

*Hi-Sang Kwak and Jong Wha Lee*

Korea Ocean Research and Development Institute

### ABSTRACT

A survey was conducted to determine the concentrations of six heavy metals, namely Fe, Cu, Zn, Pb, Hg and Cd, in the sea water off Jinhae and Masan during January and February, 1974.

The contents of Fe, Cu and Zn were the highest in Masan Bay, and decreased in order of Haengam Bay, Ungcheon area and Ungdong area. The Fe concentrations showed significant differences particularly in Masan Bay by depth.

All of these characteristics would contribute to the assumption that the pollution might have originated from Masan.

Pb contents varied in the range of 1.0~7.0  $\mu\text{g/l}$ , but Haengam water contained the lowest concentrations of all areas surveyed.

The contents of Hg and Cd showed 0.1  $\mu\text{g/l}$  through survey regions respectively.

### 序 論

鎭海灣에 對한 調査는 海洋物理, 海洋化學 및 海洋生物學的인 側面에서 1956年 부터 거의 每年 調査되다시피 했으며 그 中 海洋化學的인 側面에서 調査된 것을 보면 1956年(振興院; 1961), 1959年(振興院; 1963), 1960年(振興院; 1964 a), 1961年(振興院; 1964 b), 1962年(振興院; 1964 c), 1963年(振興院; 1965), 1966年(振興院; 1967), 1967年(振興院; 1968), 1968年(振興院; 1969), 1969年(Won; 1970), 1971年(振興院; 1972), 1972年(振興院; 1972), 1973年(振興院;

1973) 및 1974年度(振興院; 1974, Lee *et al*; 1974 a, 1974 b)에 各各 調査되었다. 그러나 1966年까지는 水溫과 鹽分에 對해서만 調査를 해왔었고 그以後는 溶存酸素, pH, 營養鹽類( $\text{NH}_3\text{-N}$ ,  $\text{NO}_3\text{-N}$ 은 除外) 등이 追加되어 調査되어 왔다. 그러나 重金屬類에 對한 調査는 전혀 된 바 없고 비록 鎭海灣 뿐만 아니라 우리나라 周邊의 어느 海域에서도 海水中的 重金屬類를 調査한 일이 없다. 다만 元과 朴(1670)이 莞島 金拔에서 水質을 調査할 때 Soluble iron을, 李等(1969)이 仁川, 麗水, 群山, 閑山島, 江陵 등지의 水質을 調査할 때 구리의 含量을 그리고 元과 金(1974)이 水營灣

에서 구리, 수은, 카드뮴을 調査한 記錄 程度이다. 한편 本 調査는 1974年 1,2월에 걸쳐 馬山 鎭海 附近의 水質을 調査할 때 全鐵分, 구리, 亞鉛, 납, 수은 및 카드뮴의 含量을 調査하였으며 이 結果를 앞으로 다른 海域의 調査値와 比較檢討될 수 있게 하기 위하여 發表하는 바이다. 本

資料 整理에 수고를 아끼지 아니한 洪在上氏에게 感謝하는 바이다.

## 調査內容 및 方法

馬山內灣과 行岩灣 그리고 이 두개 灣의 潮汐 流가 흐르는 熊川海域(振興院; 1972 b, 1973, 姜;

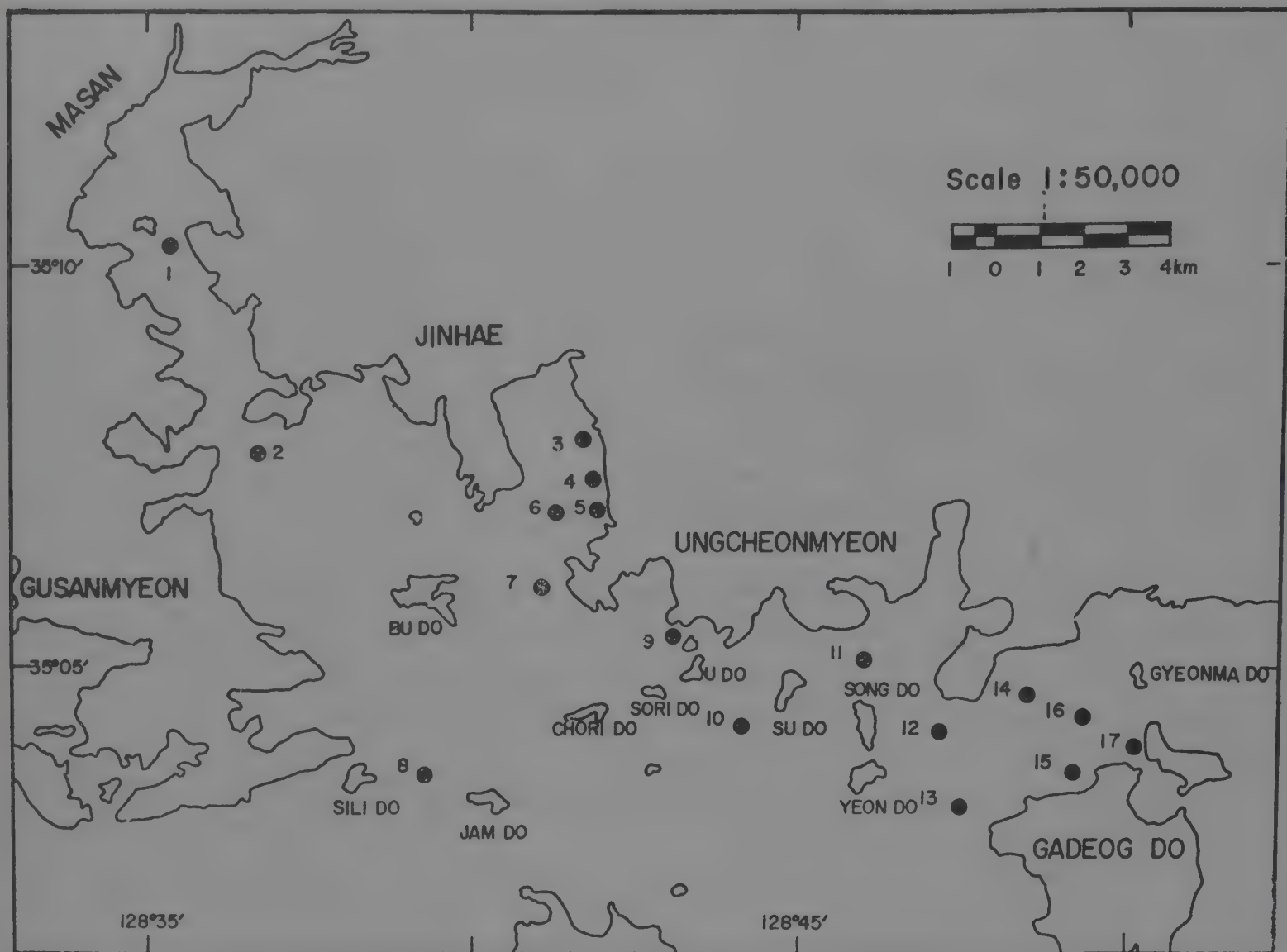


Fig. 1. Sampling stations in the sea off Jinhae and Masan.

1972, 李 外; 1974 a)외에 熊東海域까지를 包含하여 17個 調査定點을 設定하고(Fig. 1) 1974年 1月과 2월에 걸쳐 冬季에 있어서의 海水中の 化學的 成分의 含量과 그 分布狀況을 調査할 때 (李 外; 1974 b) 海水中の 重金屬의 含量과 分布狀況을 調査하기 위하여 全鐵分, 구리, 亞鉛, 납, 수은 및 카드뮴의 溶存量을 測定하였으며 그 方法은 다음과 같다. 이때 採水方法은 化學的 成分 測定 때(李 外; 1974 b)와 같았으며 重金屬 分析을 위한 試水는 各各 따로 前處理하여 되어 있는 狀態에서 實驗室로 옮겨졌다.

### 鐵·구리·亞鉛·납

前處理된 試水를 pH 3.6에서 소듐 디에틸 디티오 카바이메트(Na D. D. C.) 및 메틸-이소-부틸 케톤(M. I. B. K)으로 抽出한 다음 波長 248.3 nm, 324.8 nm, 213.9 nm 및 217.0 nm에서 各各 吸光度를 測定하여 鐵, 구리, 亞鉛 및 납을 定量하였다(Varian Techtron; 1972, Duchart *et al*; 1973).

### 水銀

鹽化 주석으로 還元시킨 다음 Cold Vapour Technique으로 波長 253.7 nm에서 吸光度를 測



定하여 定量 하였다(Olausson; 1973).

### 카드뮴

鹽基性溶液에서 디티오존-클로로포름 溶液으로 抽出한 다음 波長 253.7nm에서 吸光度를 測定하여 定量 하였다(Varian Techtron; 1972).

## 結 果

調査된 結果를 그림으로 나타내면 Fig. 2와 같으며 이를 海域別로 보면 table 1과 같다.

### 鐵 分

1, 2월을 통하여 馬山・行岩灣이 높았고(46~85  $\mu\text{g/l}$ ; 定點 6을 除外하고) 1월(5.0~93.0  $\mu\text{g/l}$ )에는 實利島와 蠶島사이의 定點인 8이 소리島, 牛島 보다 높았던 것은 潮流의 影響인 듯 하다(振興院; 1972 b, 1973, 姜; 1972, 李 外; 1974 a). 그러나 草利島, 牛島, 松島 附近 海域인 熊川 앞에서는 상당히 낮은 값을 나타냈었다가 熊東海域으로 가면서 높아지는 傾向 이었으나 2월(8.0~88.0  $\mu\text{g/l}$ )에는 그렇지만도 않았으며 全體的으로 規則的인 分布는 없었고 다만 行岩灣 入口의 中間地點인 定點 6에서 1, 2월을 통하여 20  $\mu\text{g/l}$  以下の 낮은 값을 나타냈든 것이 주목된다(Table 1, Fig. 2).

이와같은 含量은 太平洋海水 內의 3.4 ppb(Lewis and Goldberg; 1954)나 太平洋沿岸水의 17.8 ppb(Laevestu and Thomson; 1958), 또 Southampton의 7.7~16.0 ppb (Head; 1971) 및 東쪽 太平洋의 3.7~9.8 ppb (Spencer *et al*; 1970) 보다는 상당히 높은 값이다. 그러나 日本沿岸에서는 156 ppb 까지도 報告되고 있지만(Hashitani and Yamamoto; 1956) 이러한 含量範圍는 陸上 灣內의 含量과 비슷한 높은 水準으로(Choe and Kwak; 1970) 周邊海域에서의 産業活動의 結果라고 볼 수 있겠다.

### 구 리

1월의 變動範圍는 4.0~57.0  $\mu\text{g/l}$  이며 中・底層(7.0~57.0  $\mu\text{g/l}$ )에 比하여 表層(4.0~20.0  $\mu\text{g/l}$ )이 뚜렷하게 낮은 分布였다. 牛島, 소리島, 草利島, 蠶島, 實利島를 連結하는 內灣側의 含量이 높게 나타났으며 이 중에도 中・底層의 含量이 13~57  $\mu\text{g/l}$  範圍로 大部分이 20  $\mu\text{g/l}$  以上の 分布였던 反面 其他 海域은 水深에 따른 變動幅도 뚜

렷하지 못할 뿐만 아니라 含量面에서도 4~22  $\mu\text{g/l}$ 의 範圍로 낮아졌다. 2월에는 全體的으로 1월에 比하여 含量이 낮고(0.5~24.0  $\mu\text{g/l}$ ) 表層과 中・底層의 差異는 全 調査定點을 통하여 表層이 낮았다. 1월과는 反對로 內灣側이 含量은 적었으며 表層과 中・底層과의 差異는 灣外側이 더 컸고 含量 自體도 높았다. 牛島 以東은 1월과 2월의 含量이 뚜렷한 差異를 볼 수 없었으며 牛島 以西인 定點 8에서 1, 2월 모두 表層의 含量이 낮은 것은 밀물때 採水 했기때문인 것으로 解析할 수 있겠다.

이와같은 濃度는 北太平洋의 1 ppb를 넘지않는 것(Spencer *et al*; 1970)에 比하면 상당히 높은 含量이며 北大西洋에서는 平均 0.26 ppb(Preston; 1973)였다. Eastern Irish Sea나 Severn estuary에서의 含量이 各各 3.6 및 4.6 ppb로 (Preston; 1973)이는 周邊海域의 産業廢水에 起因한다고 했다.

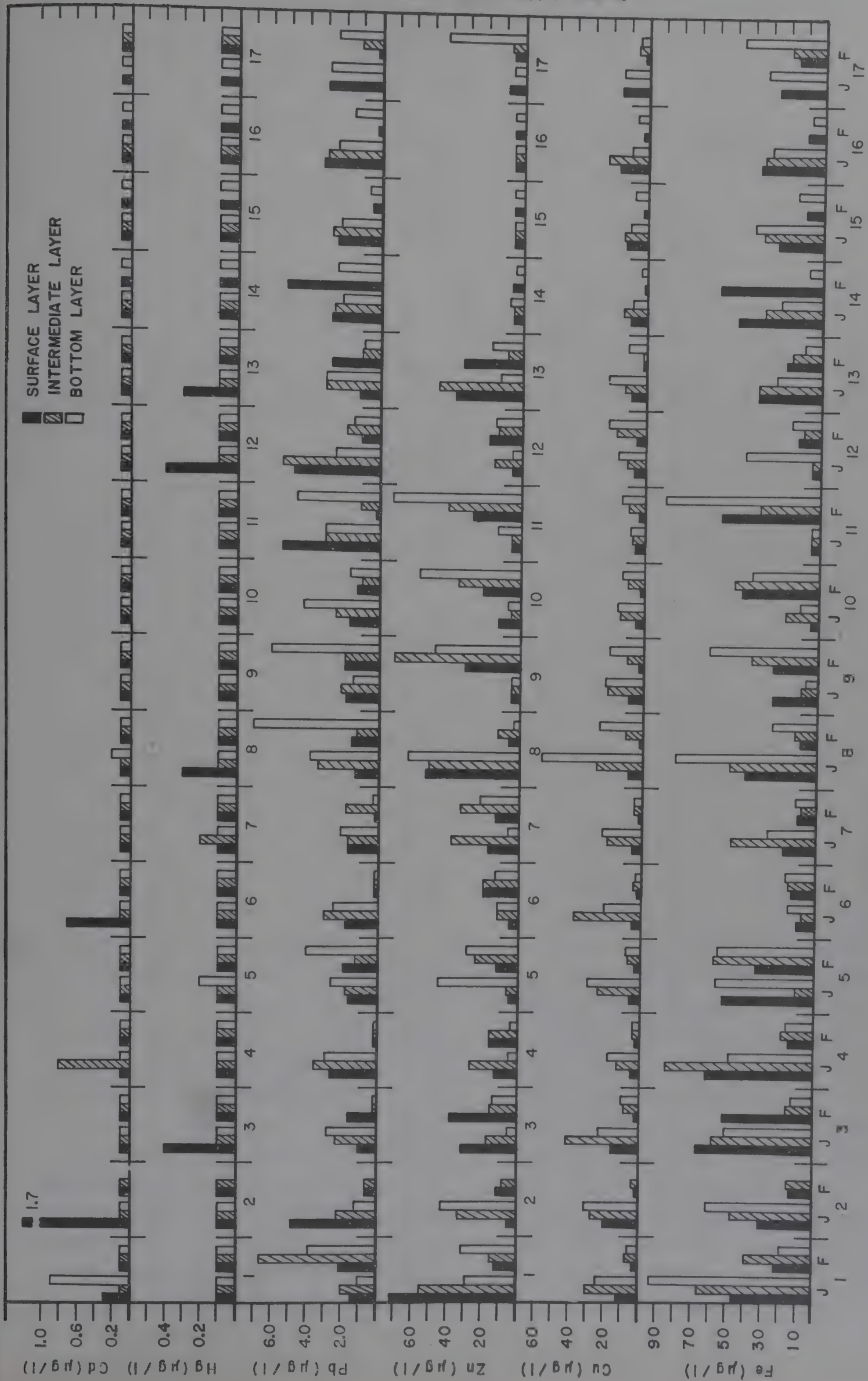
### 亞 鉛

1월에는 5.0~72.0  $\mu\text{g/l}$ (平均 17.86  $\mu\text{g/l}$ )의 範圍內에서 變動하였으며 馬山에서의 含量 (5.0~72.0  $\mu\text{g/l}$ , 平均 39.50  $\mu\text{g/l}$ )이 行岩灣의 그것(5.0~45.0  $\mu\text{g/l}$ , 平均 15.40  $\mu\text{g/l}$ ) 보다 훨씬 높으며 定點 8에서 50  $\mu\text{g/l}$  以上の 含量을 보인 것은 역시 馬山內灣의 影響인 듯 하다. 그 外의 定點에서는 상당히 낮은 값을 나타냈으나 加德島 東北端인 定點 13에서의 높은 量은 正確한 要因을 알기 힘들다. 2월에는 3.0~72.0  $\mu\text{g/l}$ (平均 21.04  $\mu\text{g/l}$ ) 範圍內에서 變動하여 變動範圍는 1월과 비슷하나 平均值에서 높은 값이 나왔다. 1월에 높았던 定點 8에서 顯著히 낮은 값을 보여 各各 51.0~6.30  $\mu\text{g/l}$ (1월)과 3.0~12.0  $\mu\text{g/l}$ (2월)을 나타냈다. 또한 1월에는 낮은 값을 보였던 熊川面 앞에서 馬山內灣이나 行岩灣보다 높은 21.0~72.0  $\mu\text{g/l}$ 로 2월에 나타났으며 熊東海域에서는 1월과 비슷한(4.0~43.0  $\mu\text{g/l}$ , 平均 12.60  $\mu\text{g/l}$ ) 값이었다. 以上 1, 2월을 통하여 3.0~72.0  $\mu\text{g/l}$ 로 平均 20  $\mu\text{g/l}$ 에 가까운 含量이었으며 이를 他 海域과 比較해보면 地中海의 crete沿岸 表層海水의 24.7 ppb, Gulf of Aden의 26.7 ppb, Arabian Sea 北端의 33.6 ppb(Fonselius; 1968), Irish sea東端의 26.6 ppb(Preston; 1973), California Monterey

Table. 1. Range and mean values of heavy metal in the sea off Jinhae and Masan during Winter period in 1974.

Parameter			Water Temp. (°C)	Salinity (‰)	Fe (μg/l)	Cu (μg/l)	Zn (μg/l)	Pb (μg/l)	Hg (μg/l)	Cd (μg/l)
Area	Partition	Month								
MASAN Bay	Jan.	Range	5.6~8.6	32.75~34.23	31.0~93.0	12.0~31.0	5.0~72.0	1.2~4.8	0.1	0.1~1.7
		Mean	6.22	32.96	57.33	24.00	39.50	2.18	0.10	0.53
	Feb.	Range	4.2~8.8	33.24~33.56	14.0~39.0	1.0~7.0	8.0~31.0	0.6~6.6	0.1	0.1
		Mean	6.88	33.40	21.80	4.20	15.40	2.74	0.10	0.10
	Whole	Range	4.2~8.8	32.75~34.23	14.0~93.0	1.0~31.0	5.0~72.0	0.6~6.6	0.1	0.1~1.7
		Mean	6.52	33.33	41.18	15.00	28.55	2.44	0.11	0.34
HAENGAM Bay	Jan.	Range	6.0~7.3	32.77~34.23	8.0~85.0	5.0~42.0	5.0~45.0	1.0~3.5	0.1~0.4	0.1~0.8
		Mean	6.73	33.29	44.0	20.08	15.25	2.37	0.13	0.21
	Feb.	Range	5.0~6.5	33.68~33.96	13.0~58.0	2.0~10.0	12.0~38.0	0.1~4.0	0.1	0.1
		Mean	5.88	33.79	27.17	4.83	19.25	0.79	0.10	0.10
	Whole	Range	5.0~7.3	32.77~34.23	8.0~85.0	2.0~42.0	5.0~45.0	0.1~4.0	0.1~0.4	0.1~0.8
		Mean	6.30	33.58	35.58	12.46	17.25	1.58	0.12	0.15
UNGCHŒON Area	Jan.	Range	7.2~9.0	33.21~33.75	5.0~81.0	4.0~57.0	5.0~63.0	1.3~5.4	0.1~0.3	0.1~0.2
		Mean	8.10	33.49	24.07	15.80	19.33	2.59	0.12	0.11
	Feb.	Range	6.0~8.5	33.75~34.29	9.0~88.0	0.5~24.0	3.0~72.0	0.1~7.0	0.1	0.1
		Mean	7.07	33.97	34.33	8.03	32.80	2.07	0.10	0.10
	Whole	Range	6.0~9.0	33.21~34.29	5.0~88.0	0.5~57.0	3.0~72.0	0.1~7.0	0.1~0.3	0.1~0.2
		Mean	7.58	33.75	29.20	11.92	26.07	2.33	0.11	0.10
UNG DONG Area	Jan.	Range	9.0~9.6	33.24~34.05	5.0~48.0	6.0~22.0	5.0~47.0	1.1~5.4	0.1~0.4	0.1
		Mean	9.22	33.60	30.24	12.47	10.76	2.88	0.14	0.10
	Feb.	Range	5.5~8.5	33.98~34.31	8.0~58.0	1.0~21.0	4.0~43.0	0.1~5.2	0.1	0.1
		Mean	6.47	34.15	18.40	5.93	12.60	1.51	0.10	0.10
	Whole	Range	5.5~9.6	33.24~34.31	5.0~58.0	1.0~22.0	4.0~47.0	0.1~5.4	0.1~0.4	0.1
		Mean	7.93	33.87	24.69	9.41	11.63	2.23	0.10	0.09
WHOLE Area	Jan.	Range	5.6~9.6	32.75~34.23	5.0~93.0	4.0~57.0	5.0~72.0	1.0~5.4	0.1~0.4	0.1~0.7
		Mean	7.93	33.41	34.94	16.68	17.86	2.59	0.13	0.19
	Feb.	Range	4.2~8.8	33.24~34.31	8.0~88.0	0.5~24.0	3.0~72.0	0.1~7.0	0.1	0.1
		Mean	6.55	33.91	26.09	6.14	21.04	1.63	0.10	0.10
	Whole	Range	4.2~9.6	32.75~34.31	5.0~93.0	0.5~57.0	3.0~72.0	0.1~7.0	0.1~0.4	0.1~1.7
		Mean	7.26	34.05	30.65	11.57	19.40	2.12	0.11	0.14





SAMPLING STATION

Fig. 2. Concentrations of heavy metals in the sea off Jinhae and Masan.

Bay의 1.0~70 ppb (Knauer and Martin; 1973)와 같은 沿岸海水에 比하여는 그리 높은 편이 못되나 紅海 中央部の 2.4 ppb (Fonselius; 1968)나 東北 太平洋 海水의 1.1~8.9 ppb(Spencer; 1970)보다는 상당히 높은 값으로 沿岸에서 멀리 떨어져 질수록 減少하는 것 같다.

#### 납

1月中의 變動範圍는 1.0~5.4  $\mu\text{g/l}$ (平均 2.59  $\mu\text{g/l}$ )이었으며 (Table 1) 全 調査定點을 통하여 獨特한 分布는 없었으나 다만 熊川과 熊東 接境部인 定點 11, 12에서 2.0  $\mu\text{g/l}$  以上の 값을 나타냈고 行岩灣이나 定點 8 같은데서는 中·下層이 表層보다 含量이 높은 값이 나왔다. 熊東 海域에서는 다른 海域보다 다소 높은 값을 보였다. 2月 中에는 0.1~7.0  $\mu\text{g/l}$ (平均 1.63  $\mu\text{g/l}$ )의 變動範圍를 보였고 1월에 比하여 上·中層은 대체로 낮은 傾向 이었으나 底層에서는 상당히 不規則한 樣狀을 보였다.

外洋水에서는 1 ppb以下(Knauer and Martin; 1973)이고 正常海水에서는 0.01~0.3 ppb(Andrén; 1973)라고 했으며 Preston (1973)은 大西洋內의 含量이 1.02 ppm인데 비하여 Eastern Irish Sea에서는 2.3 ppb인 것은 周邊에서의 産業活動의 結果라고 했다.

#### 水銀

1月에는 몇몇 定點에서는 水層에 따라 0.1  $\mu\text{g/l}$  以上이 나오는 境遇도 있었지만 大部分이 0.1  $\mu\text{g/l}$  로서 平均值는 0.13  $\mu\text{g/l}$  였고 最高値는 定點 3과 12의 表層에서 0.4  $\mu\text{g/l}$  였다. 2月에는 全 調査定點의 全體水層에서 均一하게 0.1  $\mu\text{g/l}$  로 測定되어 海域別로 이렇다할 特色이 없었다. 이러한 濃度는 一般的으로 外洋水에서 0.1 ppb 以下라는 報告(Andrén; 1973)와 比較하면 다른 重金屬類 처럼 높지는 않으며 大西洋 表層水의 28~98  $\mu\text{g/l}$  나 地域적으로 特殊한 南極海의 20.8  $\mu\text{g/l}$  (Gardner and Riley; 1974)와는 상당한 距離가 있다.

#### 카드뮴

1月에는 馬山內灣과 行岩灣內에서 各各 0.1~1.7  $\mu\text{g/l}$ (平均 0.53  $\mu\text{g/l}$ ), 0.1~0.8  $\mu\text{g/l}$ (平均 0.21  $\mu\text{g/l}$ )로 變動했고 定點 8의 底層에서 나타난 0.2  $\mu\text{g/l}$  를 除外하면 全海域에서 0.1  $\mu\text{g/l}$  였고 2月에는 水銀의 含量과 같이 모두 0.1  $\mu\text{g/l}$  였다.

카드뮴에 대해서는 Preston (1973)이 太平洋 海水에서 0.04 ppb로 檢出했으나 Eastern Irish Sea 및 Severn estuary에서는 各各 0.6 ppb 및 7.7ppb를 얻어 産業活動의 結果라고 했으며 Knauer and Martin (1973)은 外洋水에서 0.03 ppb임에 비하여 Monterey Bay에서는 0.30 ppb라고 報告했다.

## 考 察

편의상 全 調査定點을 4個海域 即 馬山內灣(定點 1~2), 行岩灣(定點 3~6), 熊川海域(定點 7~11) 그리고 熊東海域으로 나누어 各各 重金屬類의 特徵을 살펴보면 表 1 및 Fig. 3과 같으며 各海域마다의 特色은 다음과 같다.

全鐵分은 1月에는 馬山內灣에서 第一 높았고 行岩灣에서 좀 낮은 값을 보였으나 熊川海域에 와서는 顯著히 減少되었다가 熊東海域으로 가면서 약간 높아졌고(海域間의 差가 5%有意水準) 2月에는 反對로 馬山內灣, 行岩灣 및 熊川海域 順으로 漸次 增加되었다가 熊東海域에서 顯著히 낮았다(그림 3). 그리하여 熊川海域에서 제일 높았고 熊東海域에서 제일 낮았다. 그러나 그 差가 有意水準에는 미치지 못하였다. 全體적으로 1月 보다는 2월에 全 調査定點의 含量이 낮았으며(5%의 有意水準) 1, 2월을 통털어보면 馬山內灣, 行岩灣, 熊川海域, 熊東海域 順으로 全鐵分 含量이 낮아지고 馬山·行岩 두灣은 全 調査 定點의 全體平均值(30.65  $\mu\text{g/l}$ )보다 높았으며 熊川·熊東海域은 낮았다(有意水準 5%) 이런 現象은 一般 海水의 含量 20 ppb (Sverdrup *et al*; 1970) 보다 높은 것으로 馬山內灣으로 부터 흐르는 汚水의 影響으로 보이며 繼續해서 充分한 調査가 行해진 후에야 確實한 原因이 밝혀지겠다. 또 馬山內灣에서는 水層別 差異가 뚜렷하였다.

구리의 分布狀況을 그림 3에서 보면 1月에는 馬山內灣이 제일 높고 行岩灣, 熊川海域, 熊東海域 順으로 含量이 減少되지만 2月에는 1月과 比較하여 顯隔한 濃度의 差를 보였으며 全體적으로 平均值가 10  $\mu\text{g/l}$  以下여서 一般海水의 10 ppb (Sverdrup *et al*; 1970)보다 오히려 낮은 편이



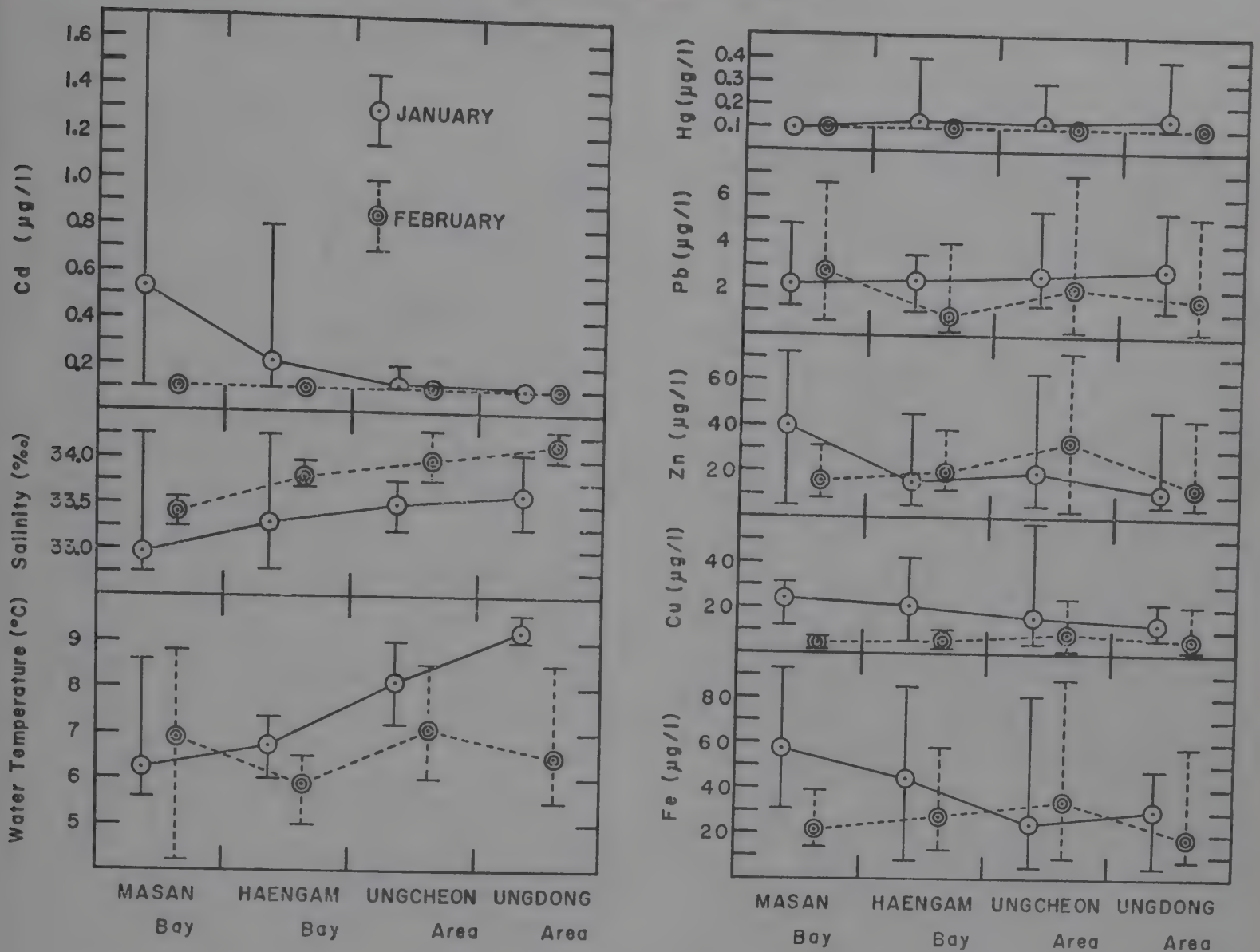


Fig. 3. Distributions of heavy metals in the study area off Jinhae and Masan during winter period.

지만 熊東海域에서 제일 높았다 (5%의 有意水準). 또 上層과 中層(有意水準 5%) 및 底層間(有意水準 1%)에는 濃度の 差異가 顯著했다. 1,2월을 통해서 역시 全鐵分の 含量分布와 같은 樣相을 보였으나 熊東海域의 平均値만이 全體平均値 以下였다(有意水準 1%).

亞鉛의 分布는 平均値로 볼때 1월에 馬山內灣 (28.55 µg/l)에서 제일 높았고(有意水準 1%) 行岩灣에서는 그의 2/3以下로 떨어졌다가 熊川流域에서 다시 높아졌으며 熊東海域에서 다시 減少되어(有意水準 1%) 最底 값을 보였다. 그리고 水層間에는 5% 有意水準으로 그 差를 認定할 수 있었다. 그러나 2월에는 馬山內灣, 行岩灣, 熊川海域 順으로 增加 되다가 熊東海域에서 2月中 가장 낮은 分布를 보였다(有意水準 5%). 全體的으로 1,2월을 통하여 1월에 馬山內灣의 分布相을 除外하고는 1월의 含量이 2월보다 그림 3에서는 약간 낮게 보이지만 有意的인 差는 認定

되지 않았다. 全體 平均값으로 보면 馬山內灣과 熊川海域이 비슷한 水準으로 높았고 行岩灣과 熊東海域이 全體 平均値보다 낮은 값으로 나타났으며 熊東海域(11.63 µg/l)이 제일 낮았다. 그러나 이 熊東海域도, 一般海水의 5 ppb (Sverdrup *et al*; 1970) 보다 2倍 정도 높았고 特히 馬山內灣에서의 높은 含量은 産業活動의 結果라고 볼 수 있겠으나 熊川海域에서는 1월에 行岩灣의 濃度보다 약간 높은 것은 定點 8의 높은 含量 때문이고 이 定點 8은 馬山內灣의 潮流의 影響이라고 볼 수 있지만 2월에 牛島, 松島, 牛島 近處(定點 9, 10, 11)의 높은 分布는 이번과 같은 短期 調査로는 그 原因을 明確히 糾明하기가 어렵겠다.

납의 分布는 그림 3에서 보는 바와 같이 平均値로 보면 1월에 馬山內灣, 行岩內灣, 熊川海域 熊東海域 順으로 緩慢하게 增加되는 傾向이었으나 2월에는 亞鉛의 1月 分布相과 恰似하다. 그

러나 行岩灣에서  $1 \mu\text{g/l}$  이하로 一般海水의  $4 \text{ ppb}$  (Sverdrup *et al.*; 1970)보다 낮았던 것이 特記할만 하다(有意水準 5%). 이런 現象이 1,2月の全體平均에도 影響을 미쳐서 全 調査海域이 平均  $2.12 \mu\text{g/l}$  로 비슷한 分布를 보이나 行岩灣이 唯獨  $1.58 \mu\text{g/l}$  로 낮았으며(有意水準 5%) 月別差는 1月이  $2.59 \mu\text{g/l}$  로 2月の  $1.63 \mu\text{g/l}$  보다 顯著히 높았다. 이러한 現象으로 보면 調査海域의 어떤 特定 地域에서 汚染 現象이 일어난다고 보기는 힘들겠으며 本 調査海域 以外の 他海域으로 부터의 影響인듯 하다. 여하튼 長期的이고 定期的인 調査만이 原因을 完全히 파악할 수 있는 方法이라고 보겠다.

水銀의 含量은 1월에 平均値로 보면 海域에 따라 수치로는 變動이 있었다고 나타났으나 實際에서는 몇몇 調査定點에서의 不規則한 現象에 起因한 것이며 대체로  $0.1 \mu\text{g/l}$  이어서 全體的인 1, 2月の 差異나 海域에 따른 變動은 없었다. 이는 一般的인 外洋水와 비슷한 含量이다. 카드뮴의 濃度分布도 水銀의 含量과 같으나 外洋水에서의 濃度보다는 높았다. 그러나 이는 아직 沿岸으로부터의 汚染으로만 보기는 힘들겠으며 地域的 特性인지 혹은 汚染의 結果인지는 長期的이고 規則的으로 他海域과 比較調査되어야 될 것이다.

또한 調査된 各 重金屬間의 相關성은 전혀 없는 것으로 分析 되었다.

## 要 約

全鐵分은 1월보다 2월에 全 調査海域에서 그 含量이 낮았으며 1, 2月을 통하여 馬山內灣 보다는 行岩灣, 熊川海域, 熊東海域으로 갈수록 漸次的으로 그 濃度가 낮아진다. 또 馬山內灣에서는 水層에 따라 濃度の 差가 크다. 이런 現象으로 보아 馬山內灣으로 부터의 汚染이라고 볼 수 있겠다.

구리의 含量分布는 全 調査海域을 통하여  $10 \mu\text{g/l}$  이하이지만 表層에 比한 中層 및 底層에서의 含量 差가 나타났다. 1,2月을 통한 分布樣相은 全鐵分과 같다.

亞鉛의 分布는 馬山 行岩灣이 높고 熊川, 熊東海域이 낮으며 水層間의 分布差異도 認定된다.

납의 分布狀態는 1,2月을 통하여 비슷한 分布를 보이지만 行岩灣이 낮게 나타났다. 이러한 樣相으로 미루어 보아 本 調査海域內에서 汚染이 일어난다고 하기는 힘든 것으로 보인다.

水銀의 含量은 대체로 全 調査海域이  $0.1 \mu\text{g/l}$  의 水準이었다.

카드뮴은 1,2月을 통하여 均一한 分布를 보였으나 外洋水 보다는 높은 편이었다.

以上에서 볼때 水銀을 除外한 全鐵分, 구리 및 亞鉛의 含量은 馬山內灣이 높았고 全 調査海域이 外洋水보다 높은 狀態였으며 납이나 카드뮴은 全 調査海域에서 대체로 均一하게 分布하지만 역시 外洋水와 比較하여 높은 狀態였고 단지 水銀의 分布만이 全 調査海域에서 外洋水와 비슷한 含量이었다.

그리고 調査對象이었던 重金屬間의 相互相關성은 없었다.

## 參 考 文 獻

- Alexander, J. E. and E. F. Corcoran. 1967. The distribution of copper in tropical sea-water. *Limnol. Oceanogr.*, 2: 236~242.
- Andrén, L. 1973. Marine Pollution and World Fisheries. FAO/SIDA, FIR/TPLR/73/2.
- Central Fisheries Experimental Station. 1961. Annual Report of Oceanographic Observations. Ministry of Agriculture and Forestry, 5~6: (1956).
- Central Fisheries Research Station. 1963. Annual Report of Oceanographic Observations. Ministry of Agriculture and Forestry, 8: (1969).
- Choe, S. and H. S. Kwak. 1970. The concentration and distribution of iron in the water of lake Eui-Am. *J. Oceanol. Soc. Korea*, 5: 52~58.
- Duchart, P., S. E. Calvert and N. B. Price. 1973. Distribution of trace metals in the pore waters of shallow water marine sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 18:605~610.
- Fisheries Research and Development Agency.



- 1964 a. Annual Report of Oceanographic Observations. Fish. Res. Dev. Agency, 9: (1960), Busan, Korea.  
Fisheries Research and Development Agency.
- 1964 b. Annual Report of Oceanographic Observation. Fish. Res. Dev. Agency, 10: (1971), Busan, Korea.  
Fisheries Research and Development Agency.
- 1964 c. Annual Report of Oceanographic Observation. Fish. Res. Dev. Agency, 11: (1962), Busan, Korea.  
Fisheries Research and Development Agency.
1965. Annual Report of Oceanographic Observations. Fish. Res. Dev. Agency, 12: (1963), Busan, Korea.  
Fisheries Research and Development Agency.
1967. Annual Report of Oceanographic Observations. Fish. Res. Dev. Agency, 15: (1966), Busan, Korea.  
Fisheries Research and Development Agency.
1968. Annual Report of Oceanographic Observations. Fish. Res. Dev. Agency, 16: (1967), Busan, Korea.  
Fisheries Research and Development Agency.
1969. Bulletin of Fisheries Research and Development Agency. Fish. Res. Dev. Agency, No. 4: Busan, Korea.  
Fisheries Research and Development Agency.
- 1972 a. Report of Environmental Factors in the Coastal Growing Areas. Fish. Res. Dev. Agency, No. 12: Busan, Korea.  
Fisheries Research and Development Agency.
- 1972 b. Report of Water Pollution Surveys in Korea. Fish. Res. Dev. Agency, No. 15: (1967~1971), Busan, Korea.  
Fisheries Research and Development Agency.
1973. Report of Environmental Factors in the Coastal Growing Areas. Fish. Res. Dev. Agency, No. 17: Busan, Korea.  
Fisheries Research and Development Agency.
1974. Technical Report of Environmental Factors in the Coastal Growing Areas. Fish. Res. Dev. Agency, No. 21: Busan, Korea.  
Fish. Res. Dev. Agency, No. 21: Busan, Korea.
- Fonselius, S. M. 1968. Some trace metal analyses in the mediteranean, the Red Sea and the Arabian Sea. Bull. Inst. Oceanogr. Monaco, 69: No. 1407.
- Gardner, D. and J. P. Riley. 1974. Mercury in the Atlantic around Iceland. J. Cons. int. Explor. Mer, 35: 202~204.
- Hashitani, H. and K. Yamamoto. 1959. Simultaneous determination of traces of iron and albumin in the sea-water. J. Chem. Soc. Japan (Pure Chemistry Section), 80: 727~731.
- Head, P. C. 1971. Observations on the concentration of iron in sea-water, with particular reference to Southampton water. J. Mar. Biol. Ass. U. K., 18: 891~903.
- Kang, J. W. 1972. Diseases of the cultivated "porphyra" at culture beds with special reference to the effects of fertilizer plant effluents. Bull. Korean Fish. Soc., 5: 39~44.
- Knauer, G. A. and J. H. Martin. 1973. Seasonal variations of cadmium, copper, manganese, lead and zinc in water and phytoplankton in Monterey Bay, California. Limnol. Oceanogr., 18: 597~604.
- Laevestu, T. and T. G. Thomson. 1958. Soluble iron in coastal waters. J. Mar. Res., 16: 192~198.
- Lee, C., N. K. Chang and S. S. Choe. 1969. Studies on environmental factors in marine bivalve culture. Bull. Korean Fish. Soc., 2: 33~40.
- Lee, J. W., C. S. Kim, B. K. Park, H. S. Kwak, S. J. Han and O. K. Yoon. 1974 a. Studies on the oceanographical phenomenon in Jinhae Bay and its adjacent sea during 1973~1974. KIST Report, BSHGI-536-5, Seoul, Korea.
- Lee, J. W., C. S. Kim and H. S. Kwak. 1974 b.

- Studies on the distribution of chemical contents in the sea off Jinhae during winter period. J. Oceanolo. Soc. Korea, 9:39~51.
- Lewis, G. E. and E. D. Goldberg. 1954. Iron in marine waters. J. Mar. Res., 13:183~197.
- Olausson, I. 1973. Methods for chemical analysis of sediments. FAO/SIDA, FIR/TRLR/73/M4.
- Preston, A. 1973. Heavy metal in British waters. Nature, 12: 219~220.
- Spencer, D. W., D. E. Robertson, K. K. Turekian and T. R. Folsom. 1970. Trace element calibrations and profiles at the Geosecs Test Stations in the Northeast Pacific Ocean. J. Geophys. Res., 75: 7688~7696.
- Sverdrup, H. U., M. W. Johnson and R. H. Fleming. 1970. The Oceans. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs. N. J., U. S. A.
- Varian Techtron. 1972. Water Analysis by Atomic Absorption. Australia.
- Won, C. H. 1963. Distribution of chemical constituent of the estuary water in Gwan Yang Inlet. Bull. Fish. College, 5:1~10.
- Won, C. H. 1970. Investigation of water quality in the laver bed at Yongwon Ri, Changwon Gun during the spring and neap tide in March 1970. J. Oceanolo. Soc. Korea, 5:30~36.
- Won, C. H. and K. S. Park. 1970. Tidal variations of the chemical constituents contents in the laver bed seawaters in Wando Gun from October 1968 to February 1969. J. Oceanolo. Soc. Korea, 5:14~29.
- Won, C. H. and C. Y. Kim. 1974. Concentrations of mercury, cadmium, lead and copper in the surrounding seawater and in seaweeds, *Undaria pinnatifida* and *Sargassum fulvellum*, from Suyeong Bay in Busan. Bull. Korean Fish. Soc, 169~178.



## 鎮海灣의 海水流動에 關하여

李 鍾 華 · 奉 鍾 憲 · 韓 相 準

韓 國 海 洋 開 發 研 究 所

## STUDY ON THE WATER MOVEMENT IN JINHAЕ BAY

*Jong Wha Lee, Jong-Hon Bong & Sang Joon Han*

Korea Ocean Research & Development Institute.

### ABSTRACT

Current observations were carried out in Jinhae Bay area during the period of January to February 1974.

The data were synthetically analyzed and the characteristics of the water movement in Jinhae Bay were studied.

The water movement in Jinhae Bay area is a reversing tidal current type and the Semi-diurnal tidal current is predominant. The ebb current begins at about high water time and the strongest current occurs at about 3 hour after high water. The flood current begins at 0.2~1.0 hour before low water and the strongest current occurs at about 3~4 hour after low water.

The main ebb current flows to SE direction with the maximum velocity, about 100 cm/sec and the flood flows to NW with the maximum velocity, about 70 cm/sec.

Generally, the ebb current in Jinhae Bay is more predominant than the flood current except at the west and the north coast area of Gadeog-do where the flood current is more predominant.

### 序 言

鎮海灣一帶海域의 海水流動狀況을 파악하기 爲 하여 定點潮流觀測, 浮標漂流追跡 및 漂流瓶試驗調查等の 方法에 依해서 調査를 實施하였다. 上記海域에 關하여는 水産振興院(1972, 1973)이 水質汚濁調査 및 沿岸漁場 環境調査事業의 一環으로 漂流板 및 定點觀測에 依하여 表層流의 流動狀況을 調査하였고, 姜(1972)이 漂流瓶과 漂流板에 依한 表層流의 流動을 部分的으로 調査한 바 있다. 本 調査는 더욱 廣範圍한 海域을 對象으로 全般的인 流動狀況 및 그 特性에 關하여 좀 더 具體的으로 調査研究하였다.

### 調査方法 및 內容

#### 1. 定點潮流觀測

鎮海灣一帶海域에서 選定된 5個의 定點(Fig.1)에 調査船을 碇泊시켜 놓고 Ekman Current

Meter를 使用하여 每 時間마다 表, 中, 底層別로 25時間 連續觀測하였다. 여기에서 表層은 水深의 2/10, 中層은 水深의 1/2, 底層은 海底上 1 m 되는 層을 擇하였다.

이 觀測資料로서 流速曲線을 作成하여 各層의 漲落潮流의 轉流時, 最強流時 및 大潮期로 換算된 最強流速과 流向을 計算하였다. 또한 이 觀測資料를 短期潮流 調和分析法에 依據 1日, 1/2日, 및 1/4日週潮流의 流速(V) 및 遲角(K)을 求하였다.

即 任意時의 流速을

$$V_t = V_0 + V_1 \cos(15^\circ t - K_1) + V_2 \cos(30^\circ t - K_2) + V_4 \cos(60^\circ t - K_4)$$

로 表示하고 이를 調和分析하였다.

여기에서

$V_t$ : 任意時의 流速 (cm/sec)

$V_0$ : 恒流 (cm/sec)

$V_1, V_2, V_4$ : 日, 半日, 1/4日週潮流의 流速 (cm/sec)

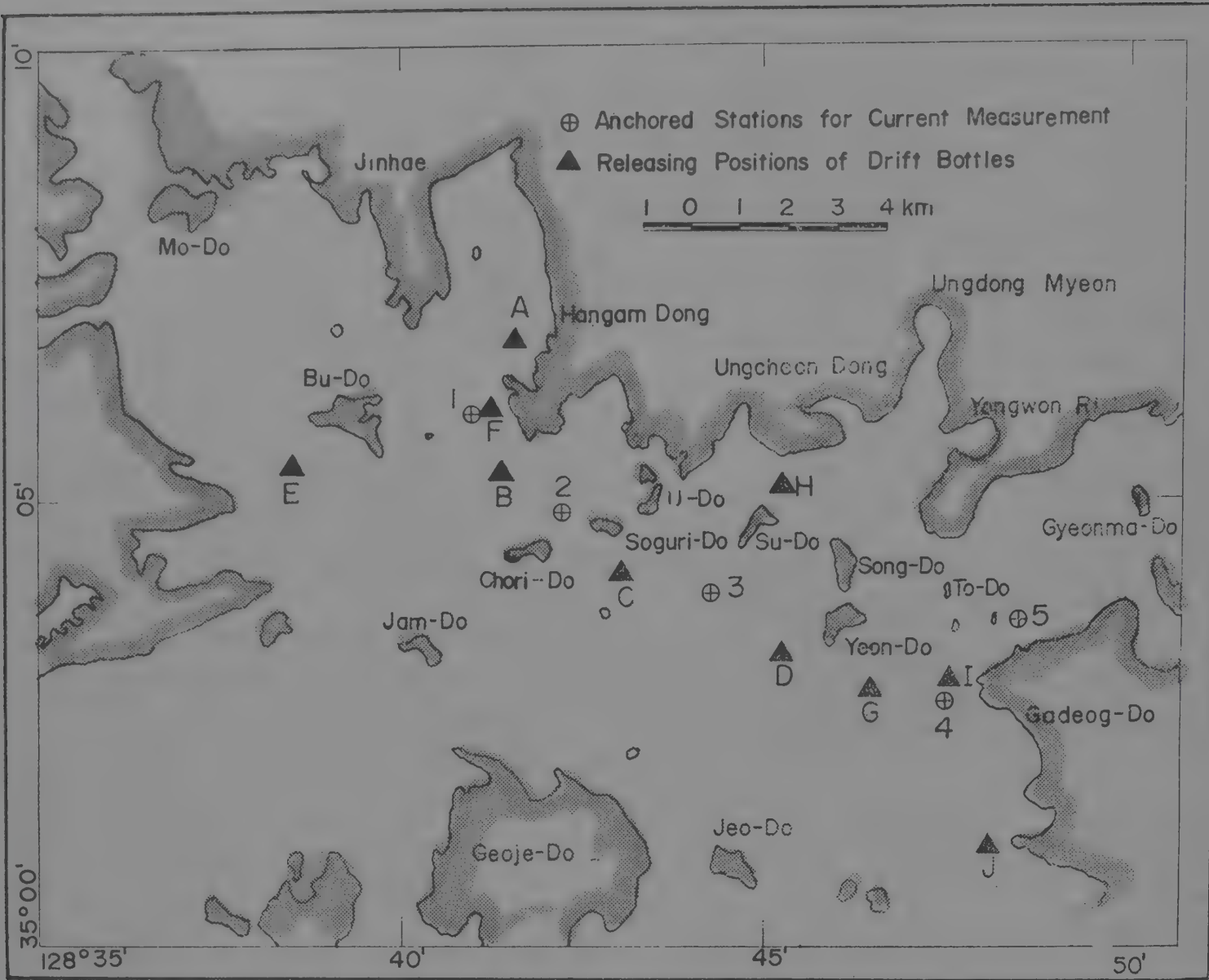


Fig.1. Anchored Stations for Current Measurement and Releasing Positions of Drift Bottles.

$K_1, K_2, K_4$  : 日, 半日, 1/4日 週潮流의 遲角( $^{\circ}$ )  
 $t$  : 太陰時數

2. 浮標漂流追跡

干滿潮時別로 色이 다른 3個의 浮標를 同時에 投下시켜 놓고 調査船으로 그 漂流過程을 계속 追跡하면서 六分儀를 使用 各 位置 및 時刻를 수시로 測定하였으며, 그 結果를 plotting하여 漲落潮流別로 浮標漂流 追跡圖를 作成하였다.

3. 漂流瓶試驗調査

10個의 漂流瓶 投下地點(Fig.1)에서 大潮期時에 總 640個의 瓶을 投下하고 瓶內部에 拾得者로 하여금 位置 및 時刻等を 記載토록 封入된 葉書를 報告받아 이를 綜合 整理 分析하였다.

結果 및 考察

1. 定點潮流觀測

가. 釜島 東側海域(測點 1)

Table 1은 各 測點에서의 漲落潮流의 轉流時, 最強流時와 最強流速 및 流向을 나타낸 表이다.

行岩灣入口인 이 海域에서의 漲潮流는 干潮前 0.4~0.7時에 시작되어 干潮後 3.5~4.0時頃에 最強流速 29.5 cm/sec로 北流하고, 落潮流는 滿潮前 0.3時頃에 시작되어 滿潮後 2.2時頃에 最強流速 34.0 cm/sec로 南東流한다. 中層 및 底層의 最強流速은 表層에 比하여 多少 낮은 값을 보이나 大差는 없는 것으로 解析된다.

Table 2는 潮流의 調和常數表로서  $M_1, M_2, M_4$  는 各各 1日, 半日, 1/4日週潮를 表示한다.

測點1에서 各週潮流의 長軸方向은  $351^{\circ}$ ~ $356^{\circ}$ 의 分布이고 半日週潮流의 流速이 15~17.5 cm/sec의 分布인데 日週 및 1/4日週潮流의 長軸方向은 3~4 cm/sec의 微弱한 流速分布를 나타내고 있다. 表層에서의 長短軸의 流速比는 0.21~0.28 範圍이다. 恒流는  $42^{\circ}$ ~ $70^{\circ}$ 의 方向으로 5.5 cm/sec



Table 1. Currents of Flood, Ebb and Slack in Jinhae Bay.

St.	Location.	Obs. Layer.	Current Intervals				Max.F. Current		Max. E. Current		Non-tidal current
			Slack before Flood	Maximum Flood Current	Slack before Ebb	Maximum Ebb Current	Dir.	Vel.	Dir.	Vel.	
1	35°05'51''N, 128°41'00''E.	m	h L+	h L+	h H+	h H+	°	cm/sec	°	cm/sec	cm/sec
		2.4	-0.7	3.4	-0.3	2.2	351	29.5	139	34.0	5.5
		6.0	-0.1	4.2	-0.4	2.2	334	24.0	151	29.5	2.6
		11.0	-0.4	3.6	-0.1	2.4	336	21.5	156	26.5	1.0
2	35°04'50''N, 128°41'56''E.	3.4	-0.2	4.2	-0.1	3.1	16	45.0	149	35.5	7.3
		8.5	-0.4	4.0	0.0	2.4	6	35.0	116	35.5	6.5
		16.0	-0.9	4.6	-0.1	2.9	346	32.0	154	25.5	4.1
3	35°04'12''N, 128°44'24''E.	2.4	-0.4	1.4	0.1	2.4	321	36.5	111	49.5	4.5
		6.0	-0.3	0.6	0.1	2.9	351	40.0	141	44.0	-3.6
		11.0	-0.4	0.8	0.2	2.5	336	36.5	96	36.5	3.5
4	35°03'00''N, 128°47'32''E.	2.2	-0.3	2.8	0.0	3.0	1	61.0	201	54.0	5.3
		5.5	-0.2	3.0	0.0	3.3	11	52.5	184	51.5	-0.9
		10.0	-0.2	3.8	0.2	3.2	351	47.0	186	47.0	-4.5
5	35°03'48''N, 128°48'30''E.	0.8	-0.5	4.2	0.6	3.8	91	29.5	211	22.0	-5.9
		3.0	-1.0	4.8	0.7	3.7	84	25.0	206	16.5	-4.0

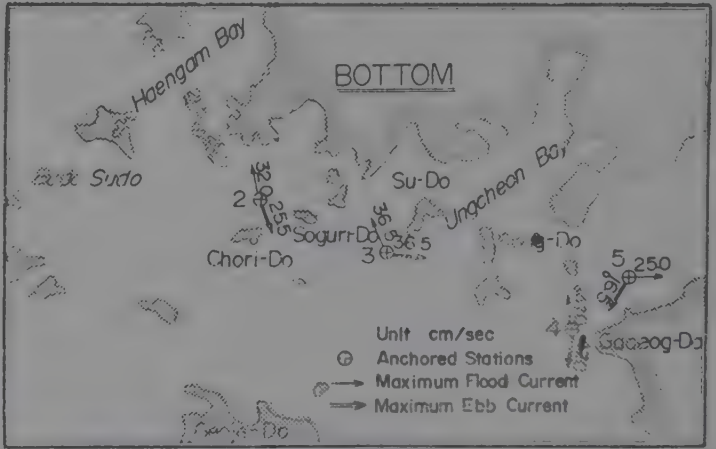
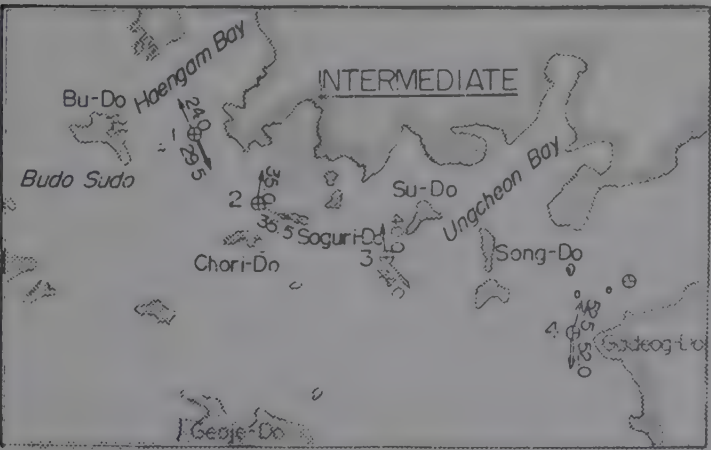


Fig. 2. Current Measurement at Anchored Stations



未滿의 매우 弱한 分布를 보인다.  
나. 草理島 北側海域 (測點 2)  
草理島附近에서의 漲潮流는 干潮前 0.2~0.9時  
에 시작되어 干潮後 4.2~4.6時에 最强流速 約  
45~32 cm/sec로 北流한다. 落潮流는 滿潮와 거  
의 同時에 시작되며 滿潮後 2.5~3.0시頃에 最  
强流速 36~26 cm/sec로 南東流한다. (Table1,

Fig.2).

이 海域에서도 半日週潮流가 優勢하여 長軸方向 332~334°, 流速 31~22 cm/sec의 分布를 보이나 日週 및 1/4 日週潮流는 8.5 cm/sec 未滿의 弱한 流速을 나타낸다. 半日週潮流의 長短軸의 比는 0.18~0.30이다.

恒流는 25~65°의 方向으로 4~7.3 cm/sec의 流速分布를 보인다(Table 2).

다. 水島 南側海域 (測點 3)

이 海域에서는 干潮前 0.3~0.4時頃에 漲潮流가 시작되어 干潮後 0.6~1.4時에 最强流速 40 cm/sec로 北西流한다. 落潮流는 滿潮後 0.1時頃에 시작하여 滿潮後 2.4~2.9時 사이에 最强流가 되어 50~37 cm/sec로 南東流한다. (Table 1, Fig.2).

이 海域도 各層이 全般的으로 半日週潮流가 優勢하나 中層의 1日週潮流는 그리 微弱하지 않아서  $M_1/M_2$ 이 0.85의 높은 값을 나타낸다(Table 2) 이 海域의 恒流는 매우 微弱하여 5 cm/sec 미만으로 75°의 方向을 보인다.

라. 加德島 北西岸海域(測點 4)

이 海域의 漲潮流는 干潮前 0.3時頃에 시작하여 干潮後 2.8~3.8時에 最强流를 보여 61~47 cm/sec의 流速으로 北流한다. 落潮流는 滿潮와 거의 同時에 시작하여 滿潮後 3.0時頃에 最强流速 54~47cm/sec로 南流하는 현상을 나타낸다(Table 1, Fig. 2). 全般的으로 優勢한 半日週潮流의 長軸方向은 表層에서 273°이고中, 底層에서 356~15°이며 流速은 24~17 cm/sec의 分布이다. 長短軸의 比는 0.06미만이다. 이 海域의 恒流는 5 cm/sec未滿의 分布를 나타내고 있다 (Table 2).

마. 加德島 北方海域 (測點 5)

漲潮流는 干潮前 0.5~1.0時에 시작되며 干潮後 4.2~4.8時에 最强流速 30~25 cm/sec로 東流하며 落潮流는 滿潮後 0.6時頃에 시작하여 滿潮後 3.8時頃에 最大 22~17 cm/sec로 南西流한다 (Table 1, Fig. 2).

半日週潮流의 長軸方向은 52~63°, 流速은 10~9cm/sec의 分布이고, 長短軸의 比는 0.15미만이다.  $M_1/M_2$ 은 0.78~0.40의 값을 나타낸다.

Table 2. Harmonic Constants of Tidal Current in Jinhae Bay.  $M_1$ ,  $M_2$  and  $M_4$  means the diurnal, semi-diurnal and 1/4 diurnal tidal current, respectively.

St.	Date	Moon's Age.	Layer	Axis.	$M_1$			$M_2$			$M_4$			Non-tidal Current.		$M_1/M_2$
					Dir.	$V_1$ cm/sec	$K_1$ h	Dir.	$V_2$ cm/sec	$K_2$ h	Dir.	$V_4$ cm/sec	$K_4$ h	Dir.	$V_0$ cm/sec	
1	1974. 1.6-7	12.5d-13.5d	Sur.	Maj.	356	4.3	4.5	327	17.5	6.0	320	3.8	2.5			
	6d 22h 04m	N23°43'-N23°45'		Min.	86	1.2	22.5	57	3.5	9.0	50	0.8	4.0	59	5.5	0.25
				Min/Maj	—	0.28	—	—	0.20	—	—	0.21	—	—	—	—
	1974. 1.6-7	12.5d-13.5d	Mid.	Maj.	351	3.9	6.5	323	16.0	6.2	340	3.9	2.3	—	—	—
	6d 22h 04m	N23°43'-N23°45'		Min.	81	0.2	12.5	53	2.0	9.2	70	0.4	3.8	42	2.6	0.24
				Min/Maj	—	0.05	—	—	0.13	—	—	0.10	—	—	—	—
2	1974. 1.6-7	12.5d-13.5d	Bot.	Maj.	354	3.7	8.5	328	14.8	6.4	358	2.9	0.3	—	—	—
	6d 22h 04m	N23°43'-N23°45'		Min.	84	0.6	14.5	58	1.5	9.4	84	1.1	1.8	70	1.0	0.26
				Min/Maj	—	0.16	—	—	0.10	—	—	0.38	—	—	—	—
	1974. 1.8-9	14.5d-15.5d	Sur.	Maj.	87	5.2	16.3	334	30.8	6.0	69	8.5	0.2	—	—	—
	9d 0h 12m	N21°43'-N18°12'		Min.	357	0.6	22.3	64	6.5	9.0	339	2.6	1.7	38	7.3	0.17
				Min/Maj	—	0.12	—	—	0.21	—	—	0.31	—	—	—	—
2	1974. 1.8-9	14.5d-15.5d	Mid.	Maj.	50	1.7	16.2	333	27.0	6.0	67	9.6	0.0	—	—	—
	9d 0h 12m	N21°43'-N18°12'		Min.	320	0.35	10.2	63	8.0	9.0	337	4.2	1.5	64	6.5	0.06
				Min/Maj	—	0.21	—	—	0.30	—	—	0.44	—	—	—	—



St.	Date	Moon's Age.	Layer	Axis.	M <sub>1</sub>			M <sub>2</sub>			M <sub>4</sub>			Non-tidal Current.		M <sub>1</sub> /M <sub>2</sub>
	Moon's Transit	Moon's Dec.			Dir.	V <sub>1</sub> cm/sec	K <sub>1</sub> h	Dir.	V <sub>2</sub> cm/sec	K <sub>2</sub> h	Dir.	V <sub>4</sub> cm/sec	K <sub>4</sub> h	Dir.	V <sub>0</sub> cm/sec	
3	1974. 1. 8-9	14. 5d-15. 5d	Bot.	Maj.	284	4. 3	2. 0	332	22. 0	5. 9	319	6. 6	1. 7	—	—	—
	9d 0h 12m	N21°43'-N18°17'		Min.	14	1. 7	8. 0	62	4. 0	8. 9	49	1. 0	0. 2	24	4. 1	0. 20
				Min/Maj	—	0. 40	—	—	0. 18	—	—	0. 15	—	—	—	—
	1974. 1. 27-28	3. 7d-4. 7d	Sur.	Maj.	84	4. 9	2. 8	81	30. 5	11. 5	307	4. 2	2. 8	—	—	—
	27d 14h 46m	S0°20'-N4°28'		Min.	354	1. 2	20. 8	351	12. 0	2. 5	37	0. 2	1. 3	75	4. 5	0. 16
				Min/Maj	—	0. 24	—	—	0. 39	—	—	0. 05	—	—	—	—
	1974. 1. 27-28	3. 7d-4. 7d	Mid.	Maj.	66	16. 5	0. 0	275	19. 5	5. 7	355	11. 5	1. 6	—	—	—
	27d 14h 46m	S0°20'-N4°28'		Min.	336	7. 5	18. 0	5	12. 5	2. 7	85	6. 5	0. 1	91	3. 6	0. 85
				Min/Maj	—	0. 45	—	—	0. 64	—	—	0. 57	—	—	—	—
	1974. 1. 27-28	3. 7d-4. 7d	Bot.	Maj.	27	6. 2	23. 9	273	26. 0	5. 0	329	8. 6	2. 1	—	—	—
	27d 14h 46m	S0°20'-N4°28'		Min.	297	4. 4	17. 9	3	8. 0	2. 0	59	0. 9	3. 6	21	3. 5	0. 24
				Min/Maj	—	0. 71	—	—	0. 31	—	—	0. 10	—	—	—	—
4	1974. 2. 18-19	25. 7d-26. 7d	Sur.	Maj.	315	11. 5	15. 9	356	24. 0	7. 6	25	1. 8	1. 5	—	—	—
	18d 09h 04m	S21°11'-S18°32'		Min.	45	1. 6	9. 9	86	0. 8	4. 6	295	1. 1	0. 0	322	5. 3	0. 48
				Min/Maj	—	0. 14	—	—	0. 03	—	—	0. 61	—	—	—	—
	1974. 2. 18-19	25. 7d-26. 7d	Mid.	Maj.	330	8. 5	16. 8	357	23. 5	7. 6	280	3. 9	5. 1	—	—	—
	1d- 09h 04m	S21°11'-S18°32'		Min.	60	0. 4	10. 8	87	1. 0	10. 6	10	0. 3	3. 6	190	0. 9	0. 36
				Min/Maj	—	0. 05	—	—	0. 04	—	—	0. 05	—	—	—	—
5	1974. 2. 18-19	25. 7d-26. 7d	Bot.	Maj.	59	10. 3	7. 2	349	16. 8	8. 1	47	4. 7	3. 1	—	—	—
	18d 09h 04m	S21°11'-S18°32'		Min.	329	3. 3	13. 2	79	1. 0	11. 1	317	2. 4	4. 6	220	4. 5	0. 61
				Min/Maj	—	0. 32	—	—	0. 06	—	—	0. 51	—	—	—	—
	1974. 2. 20-21	27. 7d-28. d7	Sur.	Maj.	90	6. 9	17. 6	52	8. 8	6. 7	5	1. 1	2. 4	—	—	—
	20d 10h 36m	S15°6'-S11°3'		Min.	0	0. 5	23. 6	322	1. 3	3. 7	275	0. 3	3. 9	130	5. 9	0. 78
				Min/Maj	—	0. 07	—	—	0. 15	—	—	0. 27	—	—	—	—
	1974. 2. 20-21	27. 7d-28. 7d	Bot.	Maj.	37	4. 1	5. 2	63	10. 2	6. 7	52	3. 3	2. 3	—	—	—
	20d 10h 36m	S15°6'-S11°3'		Min.	307	0. 9	23. 2	333	1. 0	3. 7	322	0. 4	3. 8	100	4. 0	0. 40
				Min/Maj	—	0. 22	—	—	0. 10	—	—	0. 12	—	—	—	—

恒流는 100~130°方向이고 流速은 4~6 cm/sec 의分布를 보이고 있다(Table 2).

## 2. 浮漂漂流追跡

### 가. 落潮流

Fig. 3-1에 보는 바와 같이 行岩灣內에서 投下된 浮漂는 10cm/sec內외의 弱한 流速으로 東南東方向으로 漂流하였고, 釜島水道에서 投下된 것은 南東내지 東南東쪽으로 漂流하였다. 이 中 하나는 實利島와 蠶島 사이의 海域을거쳐 巨濟島 北岸으로 向하였고, 나머지는 草理島와 蠶島사이의 海域을 向하였다.

行岩灣 밖의 陸地沿岸側에서는 大體로 約 35 cm/sec內외의 流速으로 東내지 東南東方向으로 漂流하는 現象을 보였는데 이는 沿岸側에 가깝고 섬이 많은 關係로 流速이 比較的 强하지 못한것으로 생각되며, 이들 섬 및 沿岸에 가까운 周圍에서는 局部的으로 渦流 내지 反流現象을 나타내는 곳도 있다.

沿岸外側의 中央海域에서는 比較的 빠른 流速(60~100 cm/sec)을 維持하며 南東方向, 即 草理島와 소구리島 사이의 海域을 거쳐 加德島 西方 海域을 向하여 漂流하는 바, 이는 鎮海灣에서의 落潮流의 主流로 解析된다.

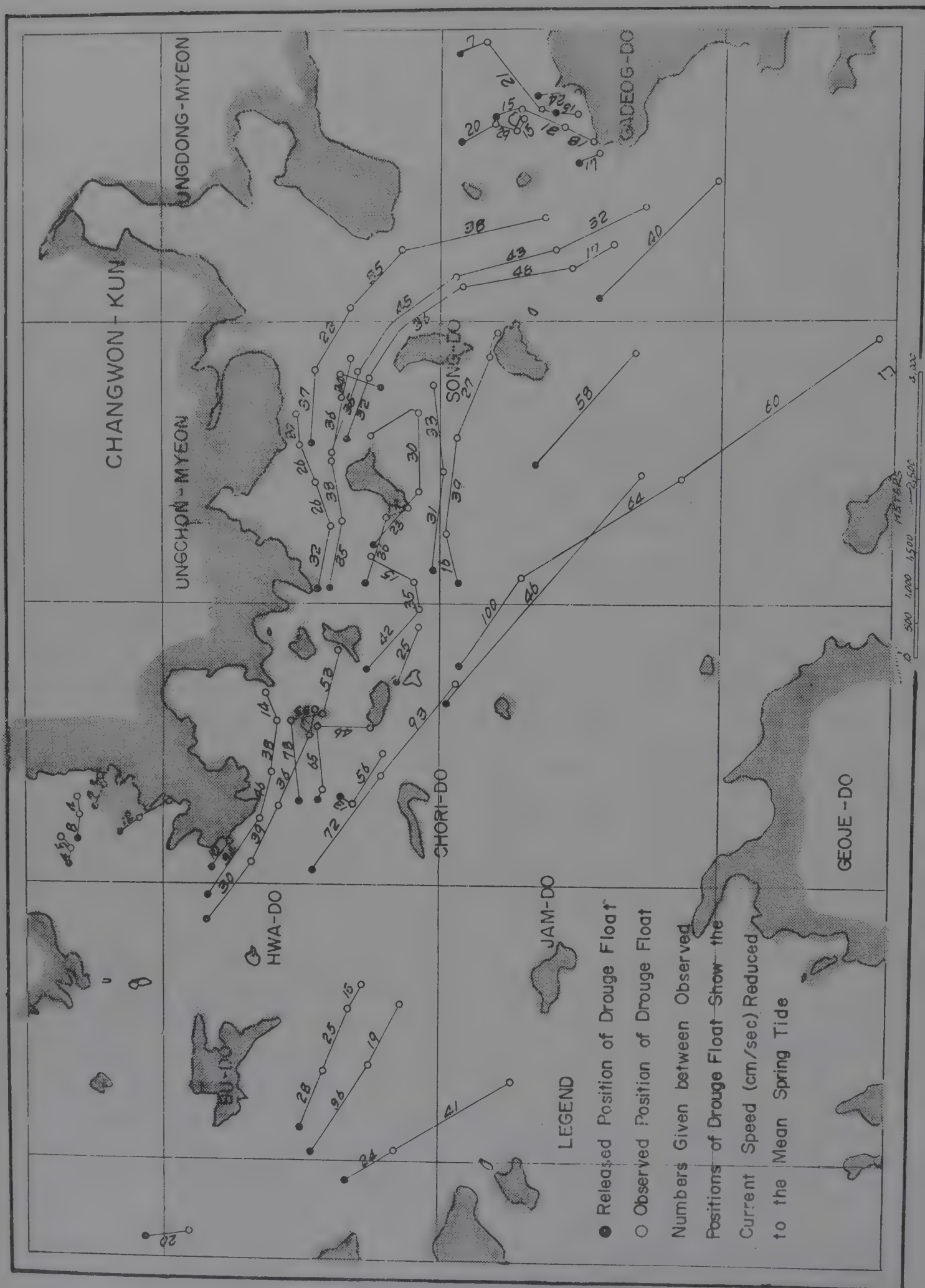


Fig. 3-1. Tracking Chart of Drouge Float During the Ebb Current.



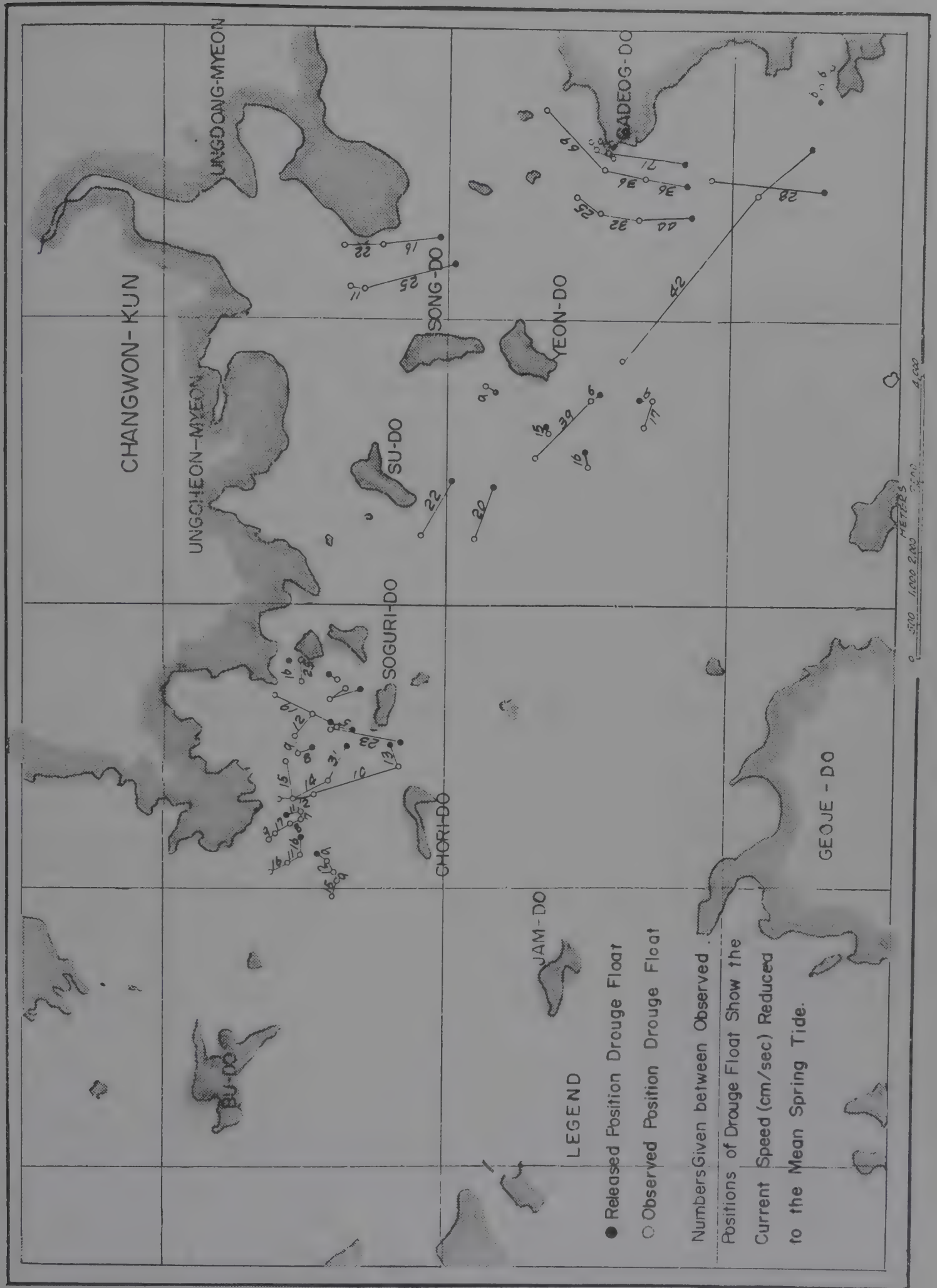


Fig. 3-2. Tracking Chart of Drouge Float During the Flood Current.

松島 北東側海域에서 加德島 西側海域에 이르기까지는 南東에서 南으로 漂流方向이 轉換되고 있고 流速은 大略 35~45 cm/sec를 나타내었다. 加德島 北方海域(견마島以西海域)은 35~45 cm/sec 미만의 流速으로 南내지 南南西方向으로 漂流하였다. 따라서 加德島北西海域에서는 松島近海域에서 南流하는 흐름과 加德島 北方海域에서의 落潮流가 合流하는 現象을 보이고 있다.

나. 漲潮流

漲潮流時의 浮標 觀測結果가 Fig. 3-2에 圖示되었는데, 行岩灣入口에서 投下된 浮標들은 30 cm/sec미만의 流速으로 北西로 漂流하였다. 草理島와 소구리섬 사이의 海域에서는 40 cm/sec의 流速으로 대체적으로 北西向하였으나 漂流過程의 方向이 不規則한 곳도 있다.

水島南側 및 연島南側海域에서는 모두 北西方向으로 漂流되었고 最强 42 cm/sec를 보였다. 加德島西岸海域에서 投下된 것은 一部는 北으로 漂流하였고, 一部는 北西로 漂流하였는데 流速은 最强 40~70 cm/sec의 比較的 強勢를 보였다.

加德島 北西側 海域에서도 一部는 北流하고 一

部는 北東流하여 熊東灣內部로 流入되는 現象을 보였고, 流速도 强하였다. 漲潮流時의 流速은 全般的으로 落潮流時에 比하여 낮은 값을 보이고 있으나 加德島沿岸海域에서는 漲潮流時에 더 優勢한 값을 나타내고 있다.

3. 漂流瓶 試驗調查

Table 3에서 보는 바와 같이 總 640個의 漂流瓶을 10個 地點에서 投下하여 總 194個의 拾得報告를 받아 30.3%의 拾得率을 나타내었다. A 點을 除外한 地點別 拾得率은 12%에서 最高 60%를 보였고, 이들의 平均漂流日數는 6.6日, 各地點에서의 最短 漂流日數는 1日 未滿이었다. 이들 結果를 綜合적으로 分析하여 作成한 漂流推定圖는 Fig. 4와 같다. A點에서 投下된 100個의 瓶中 1個만이 拾得된 것은 當時 觀測結果 瓶의 大部分이 海岸側의 小灣內로 流入되어 岩壁에서 파도에 依하여 大部分이 破損된 것으로 보인다.

F點에서 投下된 것중 一部는 水島 및 熊川灣內로 漂流하였으나 大部分이 加德島 沿岸側에서 拾得되었다. 前者는 水島와 소구리섬 사이의 海域으로 支流를 따라 東流한 것이고 後者는 落潮

Table 3. Results of Drift Bottle Experiment.

St.	Released Position	Released Date	No. of Released Bottles	No. of Recoveries	Recovery Rate(%)	No. of Mean Drift Days	No. of Min. Drift Days	Max. Drift Speed (km/day)	Predominant Drift Direction	Remarks
A	35-06-42N 128-41-36E	73. 12. 30 12:02	100	1	1	11.1	11.1	1.3	SE	Released at Ebb Current.
B	35-05-15N 128-41-00E	73. 12. 31 14:08	80	48	60	6.5	0.8	19.1	SE	Released at Ebb Current.
C	35-04-10N 128-42-50E	74. 1. 10 11:09	80	16	20	16.4	0.5	4.4	SE	Released at Ebb Current.
D	35-03-36N 128-45-10E	74. 1. 22 09:50	80	21	26	5.3	0.9	7.0	SE	Released at Ebb Current.
E	35-05-24N 128-38-27E	74. 1. 25 12:25	60	21	35	5.4	0.8	9.4	SE	Released at Ebb Current.
F	35-06-00N 128-41-05E	74. 1. 25 11:57	60	14	23	6.7	0.8	17.4	SE	Released at Ebb Current.
G	35-05-10N 128-45-12E	74. 2. 9 11:07	60	7	12	1.5	0.9	12.2	SE	Released at Ebb Current.
H	35-05-10N 128-45-12E	74. 2. 10 12:31	40	23	58	2.0	0.5	17.6	SE	Released at Ebb Current.
I	35-03-14N 128-47-32E	74. 2. 11 08:26	30	14	47	6.0	0.2	33.5	E	Released at Flood Current.
J	35-01-18N 128-47-44E	74. 2. 11 08:47	50	29	58	1.8	1.0	4.6	N-NE	Released at Flood Current.
			640	194	30.3	6.6				



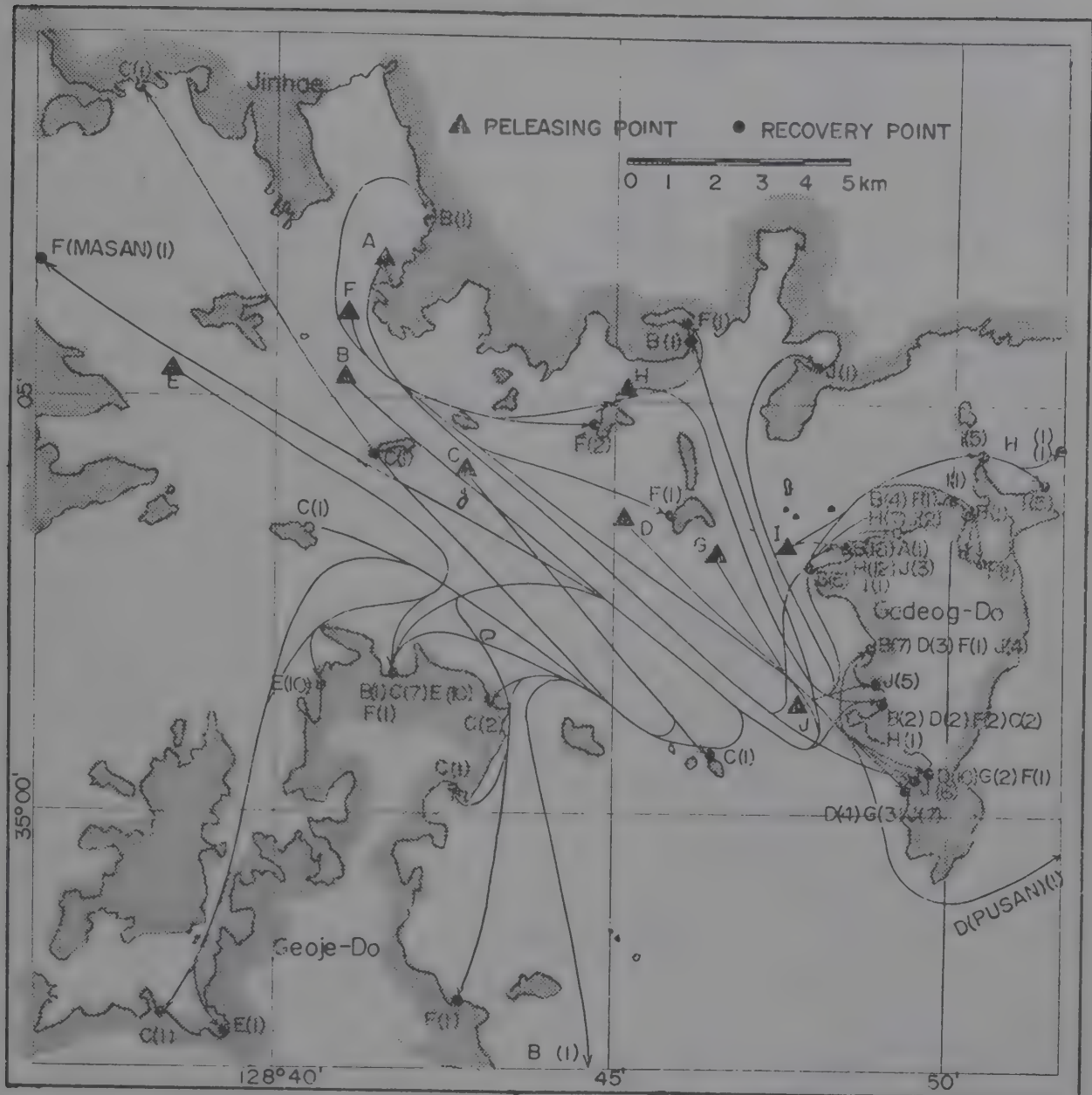


Fig. 4. Estimated Paths of Drift Bottles in Jinhae Bay.

流의 主流를 따라 加德島沿岸쪽으로 漂流하다가 轉流하여 다시 漲潮流를 따라 北流한 것으로 생각된다.

各點에서 投下된 瓶들은 Fig. 4에서 잘 나타내 주는 바와 같이 加德島西岸 및 北岸과 巨濟島 北岸側에 漂着된 것이 大部分인데 이는 亦是 鎮海灣에서의 落潮流의 主流가 南東方向이며 加德島 西岸側에서는 漲潮流를 따라 北西岸海域에서는 北東내지 東流하고 있음을 잘 나타내 주고있다.

釜島水道の B點에서는 巨濟島 北岸側으로 많이 漂流된 것으로 보아 釜島水道를 通過하는 落潮流가 巨濟島 北部沿岸에 영향을 미치고 있는 것으로 解析된다.

E, C, F 點에서 投下된 것이 巨濟島 沿岸側에 漂着된 것은 巨濟島와 加德島 사이 海域을 向하여 落潮流를 따라 漂流하다가 轉流하여 一部는 漲潮

流를 따라 北流하여 加德島 北方으로 흐르고 一部는 巨濟島 北方海域으로 흐르고 있음을 나타낸다. J 및 I點에서 漲潮流時에 投下한 것은 北流 내지 東流하여 加德西岸 및 北岸에 大部分 漂着되었는데 椶馬島附近 以東海域으로 漂着된 것은 매우 적다.

#### 4. 潮流의 概況

上記의 모든 資料 및 結果를 綜合하여 Fig.5와 같이 鎮海灣의 潮流圖를 作成한바 이를 綜合考察하면 다음과 같다.

##### 가. 落潮流

行岩灣內에서는 東南東方向으로 沿岸側으로 밀리면서 海岸線을 따라 南流하고 그 流速은 0.5 knot未滿의 弱流를 보이고 있으며, 釜島水道 및 行岩灣入口海域에서는 1knot内外의 流速으로 南東流를 이룬다.

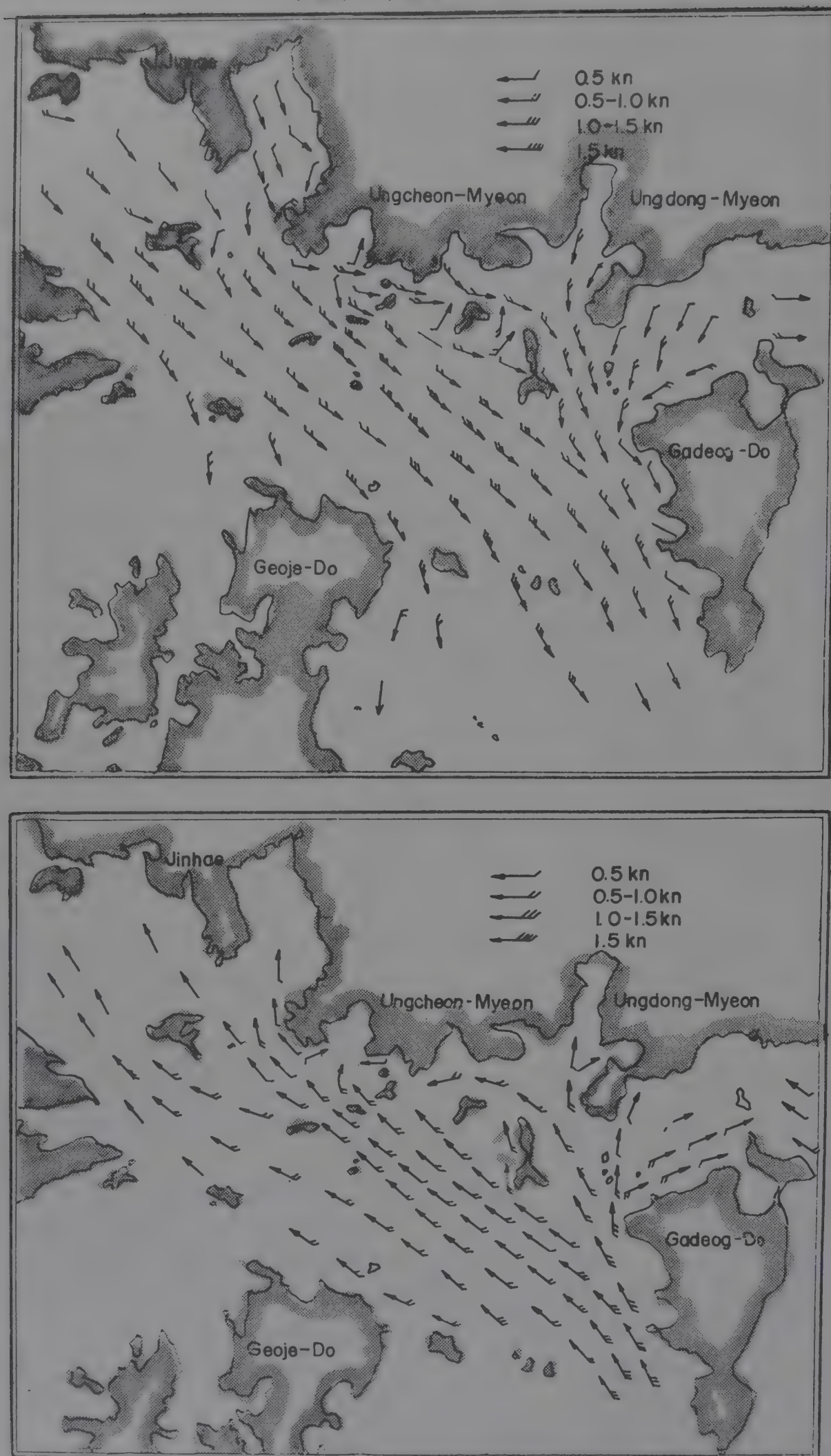


Fig.5. Current Chart of Jinhae Bay (The upper: Ebb Current, The lower: Flood Current)



鎮海灣의 中央海域(主流)에서는 全般的인 南東流를 나타내고 있으며, 流速은 1 knot以上の 分布로서 最大 2 knot를 보이는 곳도 있다.

行岩灣入口에서 松島 北部까지의 陸地沿岸海域은 0.5~1.0 knot의 流速으로 大體的인 東向流를 보인다.

松島 東側海域에서 加德島 西岸側海域까지는南向流를 나타내며 加德島 北方(견마도 以西)海域에서는 流速 1 knot미만의 南西流를 나타낸다. 이 海域에서 特異한 點은 견마도附近海域을 中心으로 南北으로 가르는 線을 境界로 그 以西海域은 南西내지 西流를 보이는 反面 그 以東海域에서는 南東 내지 東流를 이루며 洛東江河口로 流入한다.

#### 나. 漲潮流

行岩灣內에서의 漲潮流는 北流를 이루며 流速은 매우 微弱하다. 鎮海灣의 中央海域은 全般的으로 落潮流時와 正反對方向인 北西流를 이루고 있으며 流速은 最大 1.5 knot를 보인다, 加德島 西岸側에서의 流動은 그 主流가 北西流를 이루고 一部分의 흐름은 北流하며 또 一部分의 흐름은加

德島 北西岸海域에서 轉向하여 北東내지 東流를 이루어 견마도 附近海域까지 流入되나 견마도以東海域은 洛東江河口로부터 北西流가 流入하여 이 附近海域에서 兩海水의 混合이 이루어진다.

鎮海灣에서는 全般的으로 漲潮流보다 落潮流가 더 優勢한 現象을 나타내고 있으나 加德島沿岸側에서는 漲潮流가 더 優勢한 分布를 보인다.

#### 5. 最大流動距離

以上の 觀測成果에서 各海域에서의 最強流速을 選擇, 이를 基準하여  $\frac{1}{2}$  潮汐週期 (Half a tidal period) 即, 落潮流 또는 漲潮流時 約 6時間 동안 海水가 流動한 最大 距離를 다음과 같은 公式을 利用 計算 하였다.

$$Dm = V \int_0^{\pi} \cos \sigma t dt = 2V \frac{1}{\sigma} = V \frac{T}{\pi}$$

여기에서  $Dm$  : 最大流動距離

$V$  : 最大 流速

$$\sigma : \frac{2\pi}{T}$$

또한 이 計算結果에 의거 Fig.6과 같이 最大流動距離推定圖를 作成하였다.

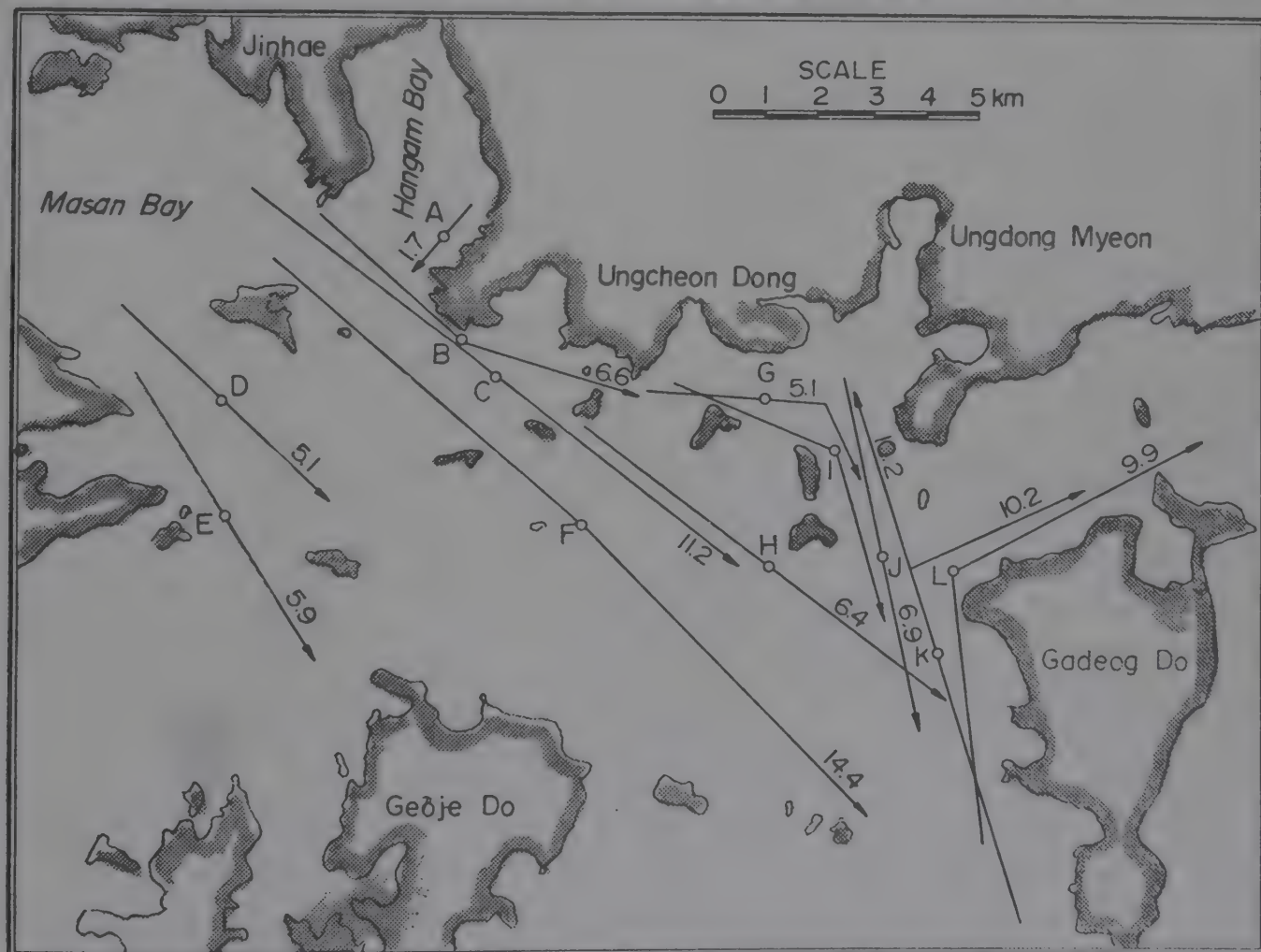


Fig.6. Estimated Maximum Flowing Distance(km) of the Current in Jinhae Bay During Half a Tidal Period

이 그림에서 A~K로 表示된 付號는 最强流速을 擇한 地點이며 이 最强流速이 ½ 潮汐週期の 中間時期에 해당하는 것으로 假定하여 計算圖示한 것이다. 이 計算値는 實際 浮標漂流觀測結果와 比較해 볼 때 大差없는 것으로 보인다. 이 計算結果에 依하면 鎭海灣 各海域에서 ½ 潮汐週期間의 海水 最大流動距離는 5km 以上 14km 程度를 나타내고 있다.

## 要 約

1. 鎭海灣의 海水流動은 潮汐에 隨伴되는 往復性潮流型으로서 半日週潮流가 優勢하며 表.中底層 共히 類似한 Pattern을 나타낸다.
2. 鎭海灣의 落潮流는 滿潮時와 거의 같은 時刻를 前後해서 시작되어 滿潮後 3時 前後에 最强流가 되며 그 主流의 最强流速은 約 100 cm/sec로, 南東方向으로 흐른다.
3. 鎭海灣의 漲潮流는 干潮前 0.2~1.0 時 사이에 시작하여 干潮後 3~4時頃에 最强流가 되며 最强流速은 70 cm/sec로 北西方向으로 흐른다.
4. 鎭海灣의 落潮流는 全般的으로 漲潮流보다 優勢하다.
5. 加德島 西岸側의 漲潮流는 北流하고 落潮流는 南流내지 南東流를 보이며, 加德島 北方 椶馬島 以西海域의 漲潮流는 北東내지 東流를, 落潮流는 南西流를 이루는데 이들 海域에서는 漲潮流가 더 優勢하다.
6. 加德島 以北海域의 椶馬島 附近海域을 中心

으로 그 以東 및 以西海域의 流向은 서로 反對方向을 나타내고 있다.

7. 鎭海灣의 恒流는 매우 微弱하여 7 cm/sec未滿의 流速으로 大體的인 東向流를 보인다.

8. 鎭海灣의 各海域에서 ½ 潮汐週期(Half a tidal period) 約 6 時間동안 海水流動 最大거리의 計算値는 5~14 km이다.

## 參 考 文 獻

- Günter Dietrich. 1957. General Oceanography. Interscience Publishers, A Division of John Wiley & Sons
- Sverdrup H.U., M.W. Johnson and R.H. Fleming. 1959. The Oceans. Prentice Hall, Inc.
- 國立水產振興院, 1973. 수질오탁조사 사업보고 (1967-1971) 제15호.
- 姜悌源, 1972, 낙동강하구부근(용원리) 김어장의 갯벌 특히 공장폐수의 영향에 관하여. 韓國水產學會誌, Vol. 5. No.2, 39-44.
- 李錫祐. 1972. 仁川港의 潮汐, 潮流 및 潮量에 對하여. 韓國海洋學會誌. Vol.7, No.2, 86-97.
- 李昌起, 奉鍾憲 1969. 海流瓶試驗에 依한 韓國南海海流에 關하여. 國立水產振興院研究報告 第4號.
- John Harvey. The Movements of Sea-Bed and Sea Surface Drifters in the Irish Sea, 1965-1967. 2nd European Symposium on Marine Biology. Sarsia 34, 227-242.



# 馬山, 鎭海 沿岸海域 海底堆積物中の 重金屬類 含量에 關한 研究

李 鍾 華 · 韓 相 準 · 尹 雄 求

韓國海洋開發研究所

## CONCENTRATIONS OF HEAVY METALS IN SEDIMENTS FROM THE SEA OFF JINHAЕ AND MASAN, KOREA

*Jong Wha Lee, Sang Joon Han & Oong Koo Youn*

Korea Ocean Research & Development Institute

### ABSTRACT

Concentration of heavy metals in the sediments from the sea off Jinhae and Masan have been studied. Concentration of the elements varied among the stations as the following: 0.32~0.76% Fe, 0.01~0.06% Mn, 29~120ppm Zn, 1~16ppm Co, 2~38ppm Ni, 2.5~12.4ppm Pb and 0.2~0.7ppm Cd.

General tendency of the concentration of elements except Mn showed considerably high values at stations in the inner bay.

This tendency seemed to be caused by waste water from industrial activities in the adjacent land.

It can be thought that the pollution status of the studied area is still limited in the inner part of the bay.

### 序 論

海底堆積物の 物理化學的인 性質은 底棲生物의 環境要因의 하나로 알려져 있다. 아울러 底棲魚種의 漁場形成과도 密接한 關係가 있다. 韓國 近海 堆積物の 物理的인 特性은 Zenkevitch (1963), 朴과 宋 (1972)이 東海岸의 一部에서 調査研究하였고 朴과 宋(1971), 권과 박(1973)이 南海岸에서의 海底堆積物 粒度分析을 發表한바 있다. 韓國 沿岸海域 海底堆積物の 地化學的인 特性은 Nino *et al* (1969)이 東海 底質中の 有機態炭素의 含量 Ishibashi and Ueda (1955, 1993)의 化學的 特性, 그리고 崔 (1971)에 의한 東海 海底堆積物の 地化學的 性分の 含量과 分布에 關한 發表가 主를 이루고 있다.

行岩灣과 加德島 一圓에 걸쳐 調査한 結果에

依하면 行岩灣內의 潮汐現象등에 依한 海水의 流動은 灣의 東端으로 向하는 것으로 나타났다(강, 1972, 수산 진흥원, 1972).

따라서 本 研究의 目的은 陸上 土砂와 이에 따른 各種 重金屬類의 沿岸流入 및 各種 産業活動에 起因하는 여러가지 重金屬類의 海水內 流入 如何에 따른 沈澱狀況과 移動範圍를 調査 研究하는데 있었다.

### 材料 및 實驗方法

馬山 및 鎭海 沿岸海域에 19個의 定點을 設定하고 定點 1에서 17까지는 1974年 1月 7日에서 13日 사이에 試料를 採取하였으며 定點 18과 19에서는 1974年 2月 14日에 採取하였다. (Fig. 1)

試料採取에는 Ekman-Merz Dredge를 使用하였으며 試料採取 即時 上部에서 10cm깊이의 底

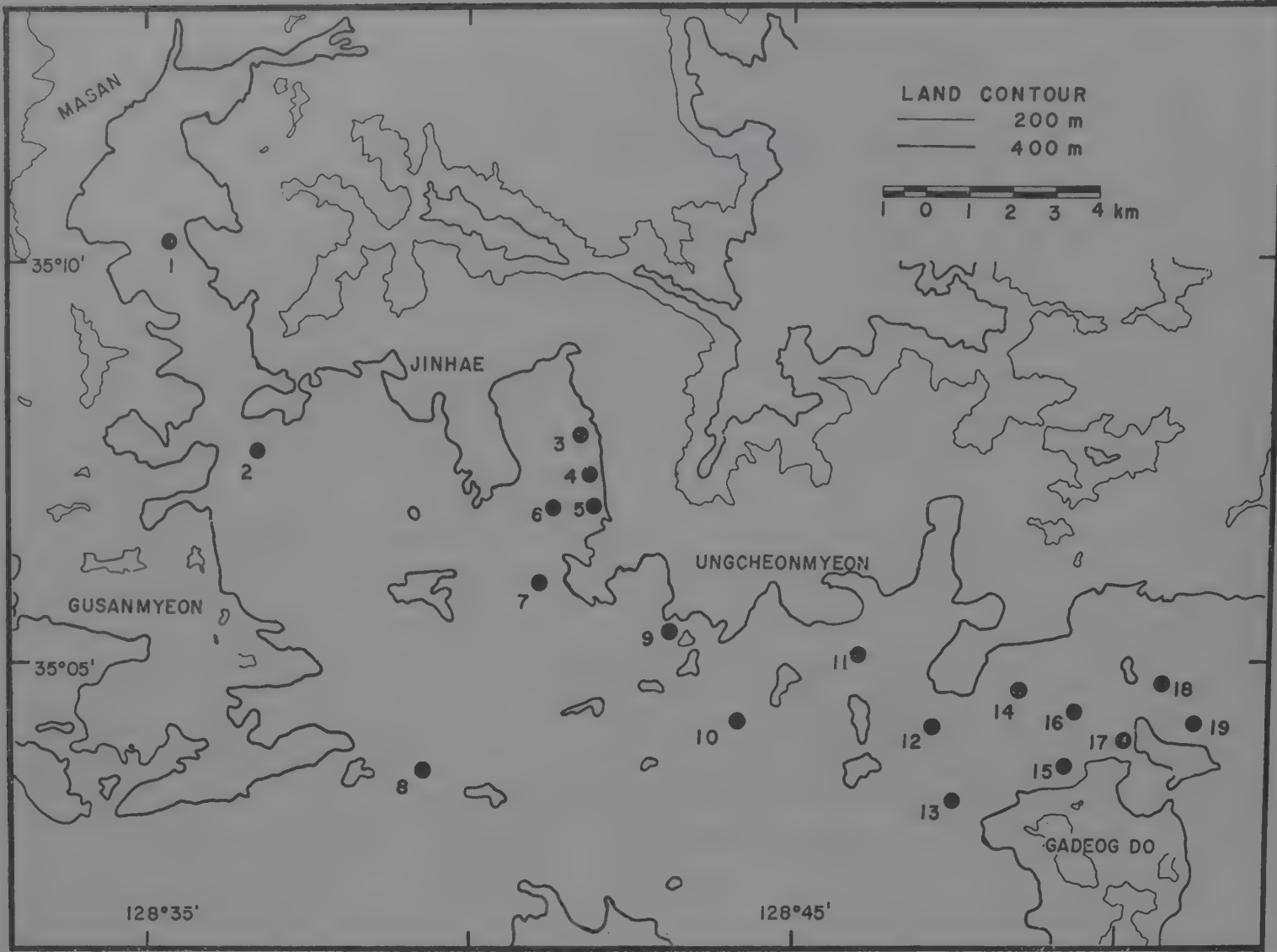


Fig. 1. Sampling Stations in the sea off Jinhae & Masan.

質을 플라스틱 스푼으로 試驗管에 넣고 船上에서 이를 아이스박스에 넣어 保管하였다. 그後 陸上에 上陸하는 즉시 急速 冷凍시켰다.

모든 試料는 實驗室에서 Freeze drier를 使用하여 乾燥시킨 後 Mortar에 넣어 微粉末化하였다. 微粉末로된 試料는 80 mesh의 非金屬性Sieve로 치고 Low temperature asher에 넣어 모든 無機物을 除去한 後 性分別로 다음과 같은 方法에 依하여 定量하였다.

#### 1. 有機態 窒素(Organic Nitrogen)

黃酸으로 有機物을 破壞시킨 다음 Sodium phenolate로 發色시켜 波長 625nm에서 定量하였다(Olausson, 1973).

#### 2. 有機態 炭素(Organic Carbon)

Walkley-Black 方法으로 試料를 前處理한 後 Chaomic acid로 處理하여 標準鐵溶液으로 逆滴定하였다(Olausson, 1973).

#### 3. 總磷(Total phosphorous)

試料中 有機磷이 遊離되도록 Perchloric acid와

65% 窒酸으로 處理하고 Ascorbic acid, Sulphuric acid 및 Ammonium molybdate를 加하여 發色시키고 880nm에서 測定했다(Osausson, 1973).

4. 鐵, 망간, 亞鉛, 코발트, 니켈 및 납  
pH 3.6에서 S.D.D.C. 및 M.I.B.K.로 抽出하여 波長 248.3nm, 279.5nm, 213.9nm, 240.7nm, 232.0nm, 및 217.0nm에서 各各 吸光度를 測定 分析하였다(Varian Techtron, 1972. Ducart *et. al*, 1973).

#### 5. 카드뮴(Cadmium)

알카리 溶液에서 Dithizone-Chloroform 溶液으로 抽出한 다음 波長 253.7nm에서 定量하였다(Sandell E. B. 1965).

### 結果 및 考察

#### 1. 有機態 窒素

有機態 窒素의 含量은 百分率로 나타냈으며 各 定點別 含量은 Fig. 2와 같다. 全定點을 通해 0.31%에서 0.02% 사이에서 그 含量이 變하였다.



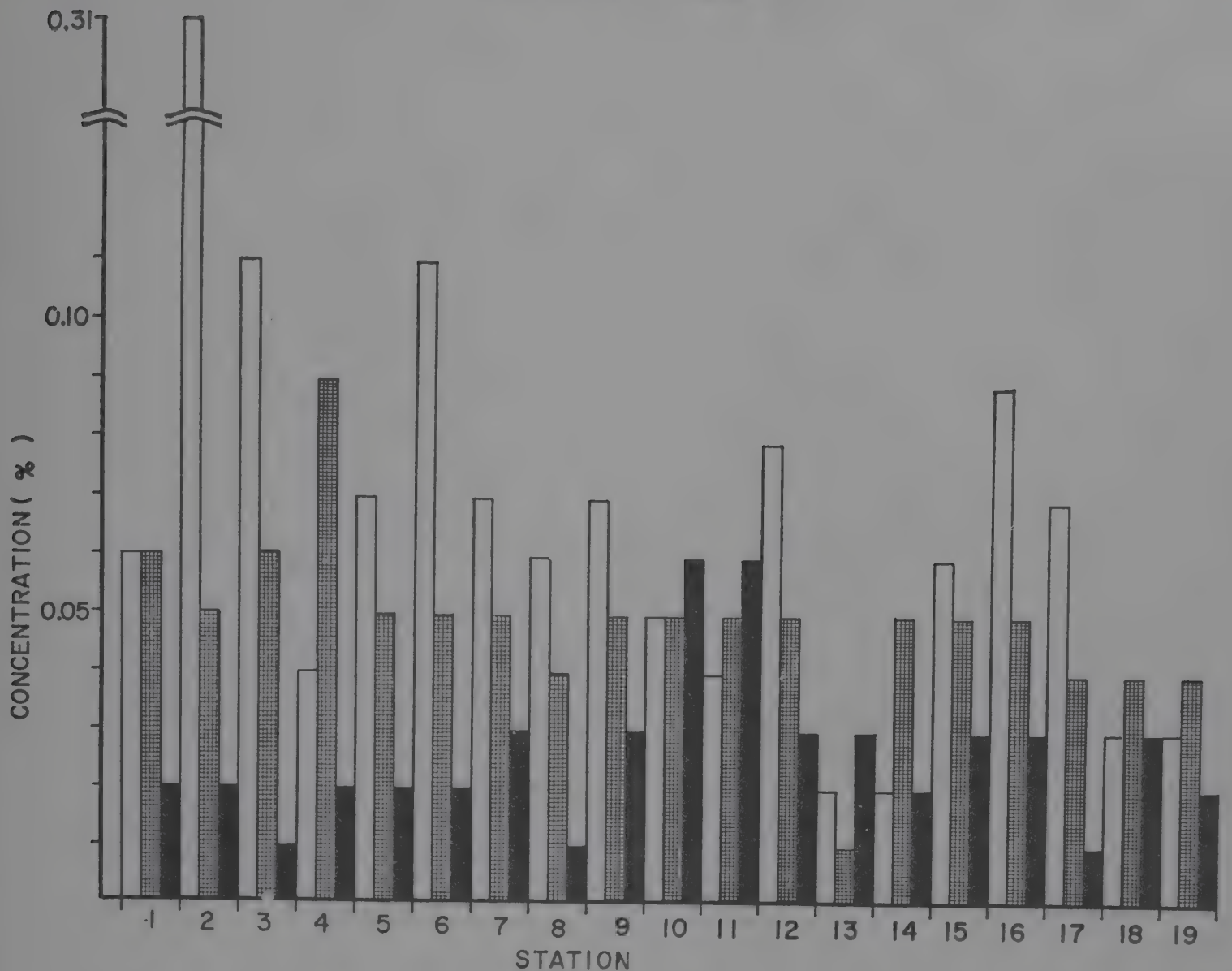


Fig. 2. Concentration of the elements; white bar- organic nitrogen, hatched bar- total phosphorus and black bar-Mn.

馬山灣의 定點 2와 行岩灣의 定點 3 및 6에서 各 0.31% 및 0.11%로 全定點을 通해 最高값을 나타냈다. 馬山灣 및 行岩灣을 除外한 定點에서는 上記의 높은 含量과 聯關하여 距離에 따라 減少되는 뚜렷한 傾向은 없었으나 定點 13 및 14에서는 顯著하게 적어 0.02%이다. 熊東灣 海域內의 定點에서는 다시 增加되어 0.06~0.09% 사이에서 變했으며 이를 洛東江 河口的 影響을 받은 陸地 東端 2個 定點 18과 19에서의 含量과 比較하면 높은 값이었다. 권과 박(1973)의 南海岸

一圓에 걸쳐 調査한 바에 依하면 有機態 窒素의 含量 變化 範圍는 0.02~0.29%였고 이를 Thailand灣의 底質中 窒素含量 0~0.16%와 比較하였다. 또한 권과 박(1970)은 東海岸의 주문진에서 죽산에 이르는 沿岸 底質中에서 그 含量 變化 範圍가 0.01~0.2%임을 調査하였다.

本 調査 定點中の 含量은 定點 2를 除外하고

는 全部가 0.2%以下였으나 定點 2의 0.31%는 汚染物의 堆積에 起因한 것으로 解釋되며 Olausson (1970)은 汚染된 Skagerrak海의 底質에서 約 0.4%의 含量을 檢出하였다.

## 2. 有機態 炭素(Organic-C)

有機態 炭素의 含量도 百分率로 나타냈으며 定點別 含量은 Fig. 3과 같다. 馬山灣內의 定點 1과 2에서는 最高值인 3.99% 및 3.80%를 나타냈으며 行岩灣內의 定點에서는 多少적은 1.44~2.4% 사이에서 變動하였다.

上記 높은 含量이 內灣에서 距離가 멀어질 수록 그 減少傾向이 顯著하였으며, 定點 8에서는 全定點을 通하여 最下值인 0.77%를 나타내었다. 그러나 熊東灣內 定點 14와 17에서는 다시 上昇되어 2.15%와 2.22%로 特記할 만하다.

이 海域에는 갈피 (*Zostera* sp.)가 密生하고 있는 地域으로 이들이 腐敗되어 有機態炭素의 量이

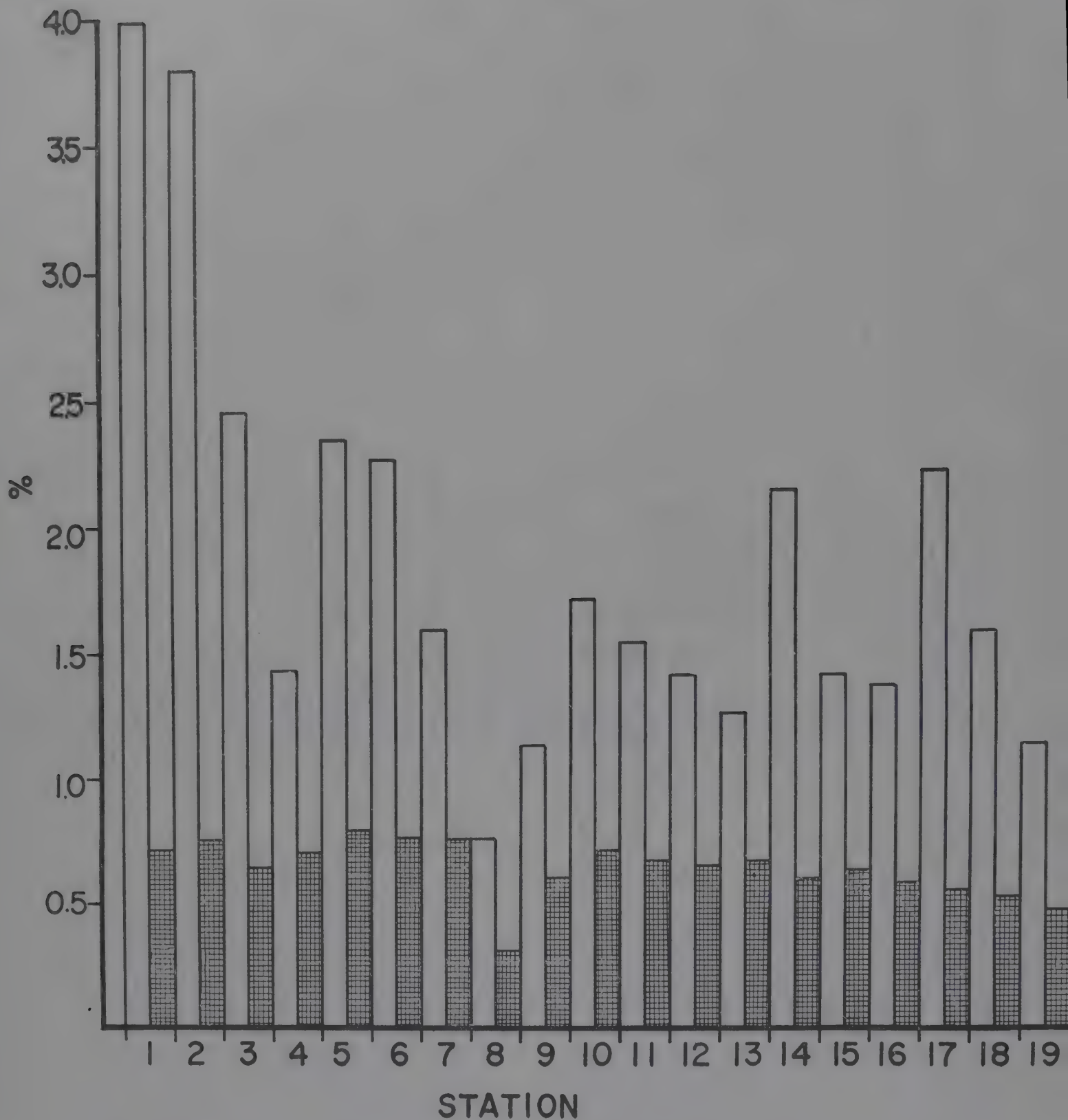


Fig. 3 Concentration of organic carbon and Fe; white bar-organic carbon and hatched bar-Fe.

増加된 것으로 解釋할 수 있겠다.

주문진에서 죽산에 이르는 沿岸에서의 含量 變動 範圍는 0.3~3%였으며(권과 박, 1970) 反面 南海岸沿岸에서 권과 박(1973)은 沿岸側은 1% 以上으로 가장 높고 漸次 外海로 갈수록 낮아져 0.2% 未滿의 含量에 達한다고 하였다. 또한 Nino *et al*(1969)은 東海 全域에 걸친 調査에서, 東海 中央部の 底質에서는 1% 未滿이었으며 沿岸에 가까와질수록 1~2%로 増加함을 報告하였다.

本調査中 馬山灣內的 高濃度는 底質採取時の 色相 自體가 검었으며 이는 石炭荷役に 依한 原因과 一部 陸上 有機物質의 流入沈澱에 그 原因이 있다고 생각된다.

### 3. 總 磷(Total-Phosphorus)

總 磷의 含量도 %로 나타냈으며 定點別 含量은 Fig. 2와 같다. 馬山灣內的 定點 1과 行岩灣內的 定點 4에서 各各 높은 含量인 0.06% 및 0.09%를 나타냈으며 나머지 定點에서는 0.05%



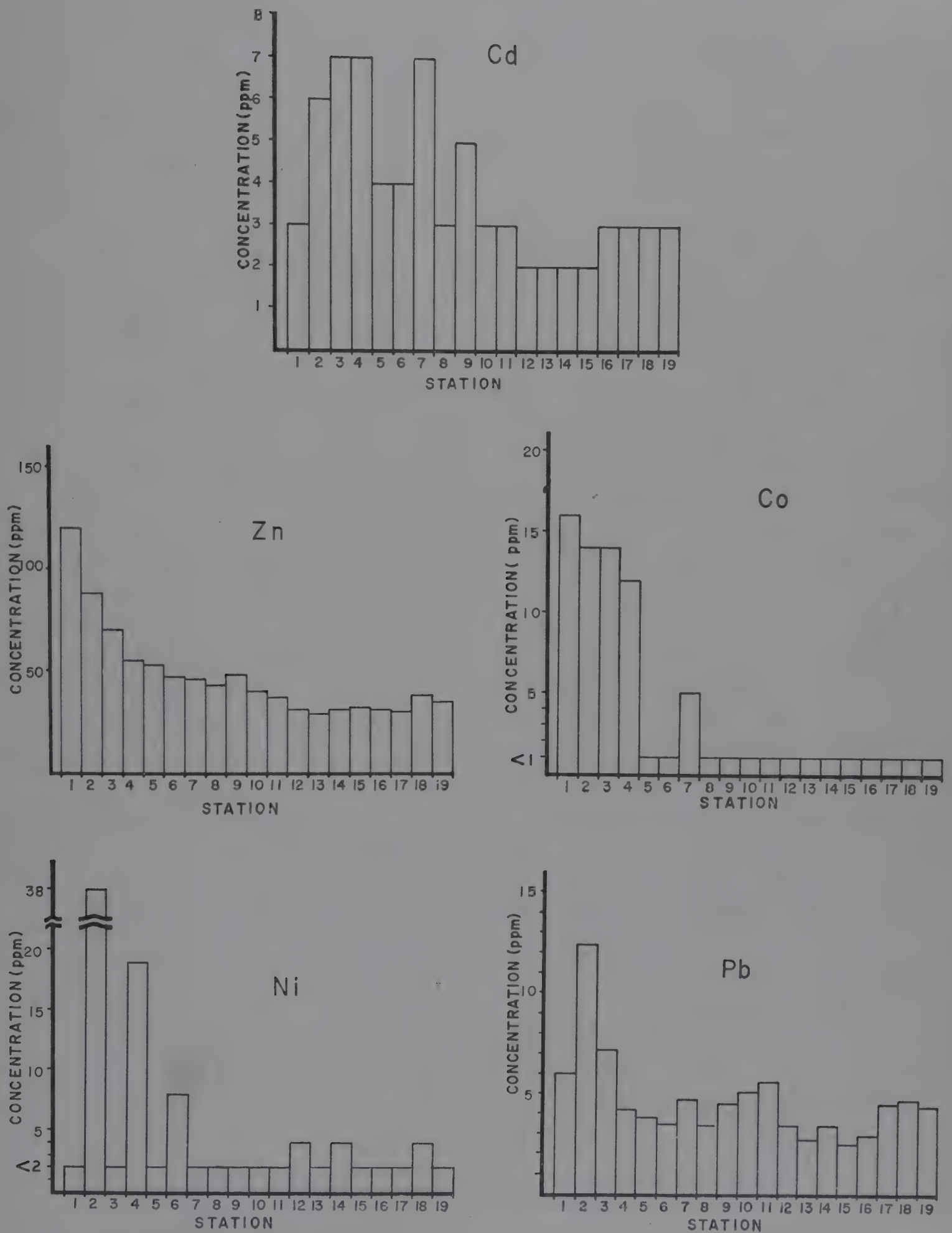


Fig. 4 Concentration of Zn, Co, Ni, Pb and Cd.

以下를 記錄하였다. 定點 4에서의 높은 含量은 海水中的  $PO_4\text{-P}$ 의 높은 含量  $72.32\mu\text{g-atoms/l}$ 와도 一致하였다. (李 外, 1974) 馬山灣內의 높은 含量 0.06%는 周邊 産業施設 및 陸水의 流入에 그 原因이 있다고 할 수 있는 反面, 行岩灣內의 定點 3과 4에서의 높은 含量은 周邊 化學工場에 荷役되는 磷鑛石가루에 그 原因이 있는 것으로 解釋된다. 特히 定點 5, 6, 7에서의 含量은 顯著하게 低下되었다.

洛東江의 影響地域인 늘차리 東端 2個 定點 18, 19에서의 含量이 모두 0.04%로 熊東灣內海域의 含量과 類似하였다.

Olausson(1970)은 汚染된 Skagerrak海의 底質에서 0.1%의 값을 얻었다. 이를 行岩灣內의 定點 4에서의 含量과 比較할 때 汚染源에 起因하였다 할 수 있으며, 定點 1과 3도 汚染되어가고 있는 狀態라 할 수 있다.

#### 4. 鐵, 망간, 亞鉛, 코발트, 니켈, 및 납

##### 1) 鐵(Fe)

各 定點別 Fe 含量은 Fig. 3과 같다. 馬山灣 및 行岩灣內의 底質中 Fe 含量이 比較的 他 定點에서 보다 높아 0.65~0.80%의 값에서 變動하였다.

定點 8에서의 값이 最下로 0.32%이었다. 定點 11에서 17까지는 0.68%以下の 값이었고 洛東江의 影響을 받은 늘차리 東端 2個 定點 18, 19에서는 0.53% 以下の 값으로 熊東地域에 比해 多少 높은 값이 었다. Watson(1969)은 Gulf of Mexico의 底質에서 調査한 바 底質의 層에 따라 甚한差異를 보이며 最高가 6%로서 大體的으로 이 地域이鐵分이 豊富하다고 하였다.

##### 2) 망간(Mn)

含量을 %로 나타냈으며各 定點別 含量은 Fig 2와 같다. 本 地域의 含量은 0.01%~0.06%사이에서 變動하였다. 馬山灣 및 行岩灣의 內灣에서 含量이 0.03% 以下를 나타냈음에 比하여 定點 10 과 11에서는 0.06%로 가장 높은 값을 보였으며 熊東灣 및 이에 이르는 定點에서는 大體로 0.03%를 보였다.

Calvert와 Price(1972)는 Loch Fyne의 底質에서 0.6~5.17% 사이의 값을 報告하였다. 또한

Watson(1969)은 Gulf of Mexico에서 底質의 두께에 따라 다르나 Mn 含量이 上層에서 0.2% 以下임을 얻었다. 上記 調査 結果와 比較할 때 本 調査 海域의 Mn含量은 적은 것으로 볼 수 있다.

##### 3) 亞鉛(Zn)

各 定點別 Zn 含量은 Fig.4와 같다. 定點 13에서 29ppm으로 最下值였으며 定點 1에서 最高值인 120ppm 이었다. 馬山灣, 行岩灣內의 높은 含量은 이와 距離가 멀어짐에 따라 顯著하게 減少되었다. Zn含量에 따라 本 調査 海域은 50ppm 以上 地域, 40ppm 以上 및 以下地域으로 大別된다.

馬山灣內의 定點 1과 2가 各各 120ppm 및 88 ppm으로 最高 含量地域이며 이는 이 地域 海水內의 높은 Zn含量과도 一致된다(李 外, 1974). 行岩灣內 定點에서는 43~55ppm사이의 값이었다. 熊東海域에 이르러서는 29~37ppm으로 낮았으며 이 값은 洛東江 影響地域인 定點 18, 19에서의 含量보다도 낮은 값이었다.

Buzzard Bay의 底質에서는 47ppm이 檢出되었으며(Moore, 1963), 汚染海域으로 알려진 Cardigan Bay에서는 그 含量이 36~159ppm이었다(Jones, 1973). 또한 Skagerrak海의 50ppm (Olausson, 1970) 등과 比較할 때 馬山灣 및 行岩灣內의 높은 Zn含量은 産業活動에 依한 汚染으로 解釋된다.

##### 4) 코발트 (Co)

코발트의 定點別 含量은 Fig. 4와 같다. Co 含量은 定點別로 1ppm이하에서 16ppm 사이의變動을 나타내었다. 馬山灣과 行岩灣內의 定點을 除外하고는 모두가 1ppm以下の 含量을 나타내었다.

馬山灣內의 定點 1에서 16ppm으로 最高 값이었으며 定點 2 및 3에서 14ppm의 값을 나타냈다. 定點 5, 6에서는 1ppm以下の 작은 값을 나타냈으나 定點 7에서의 含量은 5ppm 이었다.

Olausson *et al* (1972)은 스웨덴 西部沿岸의 工業都市 Göteborg를 中心으로 한 沿岸一帶에서 底質中の Co含量을 分析하였는데 13ppm의 Co含量을 檢出하였고 外洋으로 향할 수록 減少하는 現象을 觀察하였다.

上記 結果와 馬山灣 및 行岩灣內의 Co含量을 比較할 때 上記 地域에서 보다 훨씬 높은 값을 나타낸 것은 馬山灣 行岩灣이 産業活動에 依하



여 汚染되었다고 할 수 있다.

#### 5) 니켈(Ni)

定點別 Ni의 含量은 Fig. 4와 같다. 定點 2에서 最高値인 38ppm을 나타냈고 定點 4와 6에서도 各各 19ppm과 8ppm의 높은 含量을 나타내었다. 其他의 定點에서는 全般的으로 2ppm 以下の 含量이었으나 定點 12와 14에서는 4ppm으로 약간 높은 값이었다.

Olausson(1970)은 Skagerrak海의 底質에서 6 ppm의 含量을 分析했고 스웨덴의 西端 工業都市인 Göteborg內灣의 底質에서는 15ppm을 얻었다. 本 調査結果를 上記 海域과 比較해 볼 때 馬山灣 및 行岩灣의 底質은 顯著하게 汚染되었다고 할 수 있다.

#### 6) 납(Pb)

各 定點別 Pb 含量은 Fig. 4와 같다. 全 定點을 通한 含量 變動은 2.5~12.4ppm이었다. 馬山灣內의 定點 1과 2에서 各各 6ppm 및 12.4ppm으로 높은 含量이었으며, 行岩灣內의 定點 3에서는 7.2ppm 이었다. 其他 定點에서는 顯著하게 減少된 傾向을 보였다. 定點 10 과 11에서 多少 많아 5.1ppm 및 5.6ppm이었으며 熊東灣內의 定點 17에서 4.5ppm을 除外하고는 모두 3.4ppm 以下の 값을 나타냈다. 洛東江 河口인 눌차리 東端 2個 定點 18, 19의 含量이 熊東灣內 底質보다 약간 높았다.

Buzzard Bay內의 底質中 Pb含量이 27ppm이었으며(Jones, 1973), Skagerrak海에서의 含量 10 ppm (Olausson, 1970)과 比較해 볼 때, 定點 2에서의 含量은 높은 값이라 할 수 있다.

#### 5. 카드뮴(Cd)

各 定點別 Cd 含量은 Fig. 4와 같다. 各 定點別 含量은 0.2~0.7ppm 이었으며 大體로 含量에 따라 3個 地域으로 區分할 수 있다. 馬山灣內의 定點2와 行岩灣內의 定點 3, 4 및 7에서 0.6~0.7ppm으로 가장 높은 地域이었고, 定點 5, 6, 9가 0.4~0.5ppm 으로 中間地域이며 그외 0.3 ppm 以下の 나머지 地域으로 區分 된다.

底質中の Cd 含量은 馬山灣보다 行岩灣에서 더 높았으며 熊東灣에 이르는 各 定點에서 漸次 減少되어 熊東灣內의 定點에서는 0.2ppm 以下까지 減少 되었다. 洛東江 河口인 눌차리 東端

의 2個 定點18, 19에서는 0.3ppm이 含有되어 行岩灣 入口에서 熊東灣에 이르는 地域內의 定點과 類似한 含量 이었다.

汚染海域으로 알려진 Cardigan Bay內의 底質中에는 定點別로 1.0~11.0ppm의 Cd 이 含有되었으며 (Jones, 1973) 本 調査結果를 이와 比較할 때 甚한 汚染狀態는 아니라고 할 수 있다.

## 結 論

1. 底質中の 有機態 窒素의 含量은 馬山灣 및 行岩灣內의 定點에서 各各 0.31% 및 0.11%로 全定點을 通하여 最高값을 나타냈다. 東海岸 底質中の 含量變化幅 0.01~0.2%와 比較할 때 定點 2의 含量 0.31%는 汚染物의 堆積에 基因한 것으로 解釋된다. 有機態 炭素의 含量도 馬山灣과 行岩灣內의 定點에서 높은 含量을 記錄하였으며 特히 馬山灣內의 最高含量은 周邊의 産業活動 및 下水의 流入에 起源한 것으로 생각된다.

2. 總 磷의 含量은 馬山灣 및 行岩灣內의 含量이 0.65~0.80%로 他 定點보다 높았다. 行岩灣內의 定點 3과 4에서의 높은 含量은 周邊化學 工場에 荷役되는 磷鑛石의 粉塵에 그 起源이 있는 것으로 解釋된다.

3. 底質中の Fe 含量은, 馬山灣 및 行岩灣內의 含量이 0.65~0.80%로 他 定點보다 높았다. 그러나 Mn 含量은 全 定點을 通하여 0.01~0.06 %사이의 값으로 含量에 따른 區劃이 不可能하였다.

4. Zn 含量은 馬山灣內 定點에서 最高値인 120 ppm 이었으며 行岩灣內에서는 多少 적어 43~55 ppm 사이에서 變하였다. 行岩灣 入口에서 熊東에 이르는 定點에서는 減少되었으며 熊東海域에서 最下値인 29~37ppm이었다. 馬山灣 및 行岩灣內의 높은 Zn의 含量은 産業活動에 依한 汚染으로 解釋된다.

Co의 含量은 馬山灣內의 定點에서 最高値인 16ppm이었으며 行岩灣內의 14ppm을 除外하고는 모두가 1ppm 以下였다.

5. Ni의 含量도 亦是 馬山灣 및 行岩灣에서 높은 含量을 나타냈으며 其他의 定點에서는 大略 2ppm 以下の 값이었다. Pb의 含量도 馬山灣과 行岩灣에서 가장 높았으며 其他 定點에서는

顯著하게 減少되었다.

6. Cd의 含量은 馬山灣 및 行岩灣內의 定點에서 0.6~0.7ppm으로 가장 높았고 其他 定點에서는 0.5ppm 以下였다.

## 參 考 文 獻

Calvert, S. E. and N. B. Price. 1972. Diffusion and reaction profiles of dissolved manganese in the pore waters of marine sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, Vol. 16, 245~249.

최 상. 1971. 한국근해의 해저토에 관한 연구 I. 동해 해저토의 지화학적 성분의 함량과 분포, 한국 해양학회지, Vol. 6, 1~15.

Duchart, P., S. E. Calvert and N. B. Price. 1973. Distribution of trace metals in the pore waters of shallow water marine sediments. *Limnol. Oceanogr.*, Vol. 18, 605~610.

국립수산진흥원. 1972. 수질오탁조사 사업보고 1967~1971. 제15호.

Ishibashi, M. and S. Ueda. 1955. Chemical studies of the shallow-water deposits (3). On the chemical constituents of the shallow-water deposits along the sea-coast of Korea. *Bull. Inst. chem. Res., Kyoto Univ.*, Vol. 33, 165~169.

Jones, A. S. G. 1973. The concentration of copper, lead, zinc and cadmium in shallow marine sediments, Cardigan Bay(Wales), *Mar. Geol.*, Vol. 14, M 1~M 9.

강제원. 1972. 낙동강하구 부근(용원리) 김어장의 병갯 특히 공장폐수의 영향에 관하여. 한국수산학회지, Vol. 5, 39~44.

권낙연, 박상정. 1970. 동해중부해역의 해저지형 및 저질의 성상에 대하여. 수진연구보고, 5, 107~125.

권낙연, 박상정. 1973. 한국남해안의 저질에 대하여. 수산연구보고, 10, 39~52.

이중화 외. 1974. 1973—1974년 동계 진해만일대

에서의 해양학적인 특성조사연구. 한국과학기술연구소 부설 해양개발연구소, BS HGI-536~5.

Moore, J. R. 1963. Bottom sediments studies Buzzards Bay, Massachusetts. *J. Sed. Petrol.*, Vol. 33, 511~558.

Nino, H., K. O. Emery and C. M. Kim. 1969. Organic carbon in sediments of Japan Sea. *J. Sed. Petrol.*, Vol. 39, 1390~1398.

Olausson, E. 1970. Water sediment exchange and recycling of pollutants through biochemical processes. *FAO, FIR: MP/70/R-31*.

Olausson, E., E. Backmen, O. Gustafesson, L. G. Karlsson, B. Sundström and R. Svensson. 1972. Sedimentunder sökninger Pa vastkunt: fördringar ochkonstans. *Medd fran. Maringeologiska Laboratoriet, Göteborg. Nr. 4*.

Olausson, E. 1973. Methods for chemical analysis of sediments. *FAO/SIDA, FIR/TRLR/73/M4*.

박병권・송무영. 1972. 한국영일만 해저퇴적물의 입도분석. 한국해양학회지, Vol. 7, 74~85.

Park, Y. A. and M. Y. Song. 1971. Sediments of the continental shelf off the southern coasts of Korea, *J. Oceanolo. Soc. Korea*, Vol. 6, 16~24.

Sandell, E. B. 1965. Colorimetric determination of traces of metals. Interscience Publishers, Inc., New York, U. S. A.

Varian Techtron. 1972. Water analysis by atomic absorption, Australia.

Watson, J. A. 1969. Iron-rich layers in sediments from the Gulf of Mexico. *J. Sed. Petrol.*, Vol. 39, 1412~1419.

Zenkevitch, L. 1963. The sea of Japan. *Biology of the Seas of the U. S. S. R.*, Inter science Publisher, New York, U. S. A. 750~782.



## 冬季 鎮海灣 一帶 海水의 化學的 成分 含量 分布

李 鍾 華 · 金 春 洙\* · 郭 熙 相

韓國海洋開發研究所

\*韓國科學技術研究所

## STUDIES ON THE DISTRIBUTION OF CHEMICAL CONTENTS IN THE SEA OFF JINHAIE DURING WINTER PERIOD

*Jong Wha Lee, C. S. Kim and Hi-Sang Kwak*

Korea Ocean Research & Development Institute

\*Korea Institute of Science and Technology

### ABSTRACT

A survey was conducted in Jinhae Bay of its physical and chemical characteristics during January and February in 1974. For convenience' sake of interpretation, the survey area was divided into four regions, and the contents and the scopes for survey items are as shown in Table 1.

The mean values for the saturation rate of dissolved oxygen were all more than 100% in the four regions. The COD concentration and the amount of dissolved oxygen in the Uungdong region were respectively lower than those in Masan and Haengam Bay areas. The salinity and the amount of sulfuric ion in the same Uungdong region were higher than those for Masan and Haengam Bay areas.

Over the whole survey areas the temperature of water and the sulfuric ion turned out to be higher in January than in February and the salinity was higher in January.

The content in  $\text{NH}_4\text{-N}$  and  $\text{PO}_4\text{-P}$  turned out to be the highest in Haengam Bay and that of  $\text{SiO}_2\text{-Si}$  was comparatively high in the Haengam Bay, low in the Uungcheon region and again high in the Uungdong area. Throughout the survey areas there was not a significant difference in the content of nutrients between the months of January and February.

Higher concentrations of nutrient elements in Haengam Bay may be caused by industrial waste. Other areas of the survey region seem not to be polluted. Ungdong water is affected by Nagdong river.

### 序 論

鎮海灣 一圓에 걸친 海洋學的 特性調査는 대 체로 物理的인 特性과 化學的 特性 두 가지로 大 別 된다. 海流 流動에 대해서는 姜(1972), 振興 院(1972, 1973b), 李 等(1974)이 行岩灣의 潮汐 流에 대하여 調査 하였고 化學的인 特性에 대해 서는 元(1970)이 熊東海域에서, 振興院(1972)이 水質調査事業의 一環으로, 姜(1972)이 海苔 病害 와 汚染의 關係로 그리고 元과 朴(1973)이 汚染 의 追跡子로써 弗素 이온을 調査 한 일이 있다. 이 외에도 朴과 金(1967)이 赤潮의 原因糾明을위 하여 浮游生物을 調査한 바 있다.

本 調査의 目的은 馬山灣과 行岩灣 그리고 熊

東海域에 이르는 海域에서 冬季 海水中的의 營養 鹽類 및 其他 化學的成分 含量分布를 調査 分析 하여 既存資料를 補强하는데 있다.

### 調査 內容 및 方法

馬山內灣과 行岩灣의 潮汐流의 通路(振興院, 1972, 1973b; 姜, 1972; 李 外, 1974)에서 12個의 調査定點을 定하고 이와 比較檢討하기 위하여 熊 東漁場內에서 5個의 調査定點을 더하여(Fig. 1) 모두 17個의 定點에서 1974年 1月과 2月 두차례에 걸쳐 調査를 實施하였다. 表層, 中層(水深의 半 깊이) 및 底層에서 北原採水器로 採水하여 水溫, pH, 鹽分, 溶存酸素量, COD, 黃酸이온등과 그 리고 營養鹽類(암모니아鹽+아미노酸-窒素, 亞

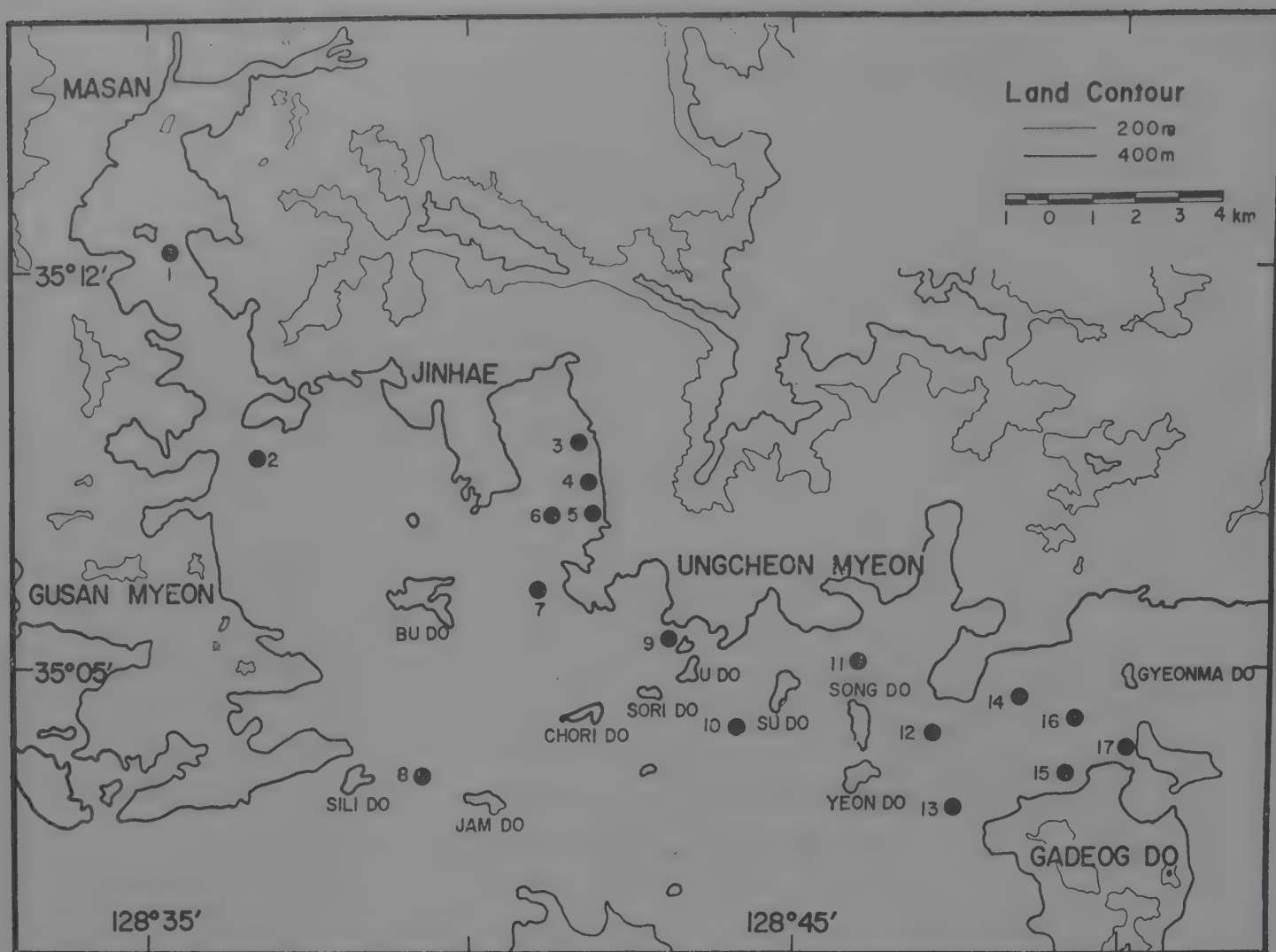


Fig. 1. Sampling stations in the sea off Jinhae Bay.

窒酸鹽—窒素, 窒酸鹽—窒素, 磷酸鹽—磷 및 硅酸鹽—硅素) 등은 採水 即時(겨울이라 試水가 영하로 유지됨) 室驗室로 옮겨서 다음과 같은 方法으로 測定하였다.

#### 水温

採水即時 現場에서 1/10 눈금 50°C 의 棒狀 水銀 溫度計로 測定하였다.

#### pH

採水即時 現場에서 携帶用 pH 메터(Photovolt Corporation, Model 126A)로 測定하였다.

#### 鹽分

採水後 實驗室로 옮겨 모르銀滴定法으로 滴定後 換算했으며 指示藥으로는 螢光指示藥과 澱粉을 混合해서 使用했다(Carlberg, 1973).

#### 溶存酸素量 및 溶存酸素 飽和度

溶存酸素量 및 溶存酸素 飽和도는 現場에서 北原採水器에 의하여 採水된 물을 Winkler 變法에 의하여 即時 固定하고 實驗室로 옮겨 測定하였으며(Carlberg, 1972), Weiss(1970)의 飽和度表에 의하여 飽和도를 換算하였다.

#### C O D

現場에서 採水後 即時 飽和 昇汞水로 前 處理하여 實驗室로 옮겨서 鹽基性 過망간酸카리움 溶液에서 酸化시킨후(海水이기 때문에) 티오黃酸나트륨으로 滴定하여 算出하였다(Carlberg, 1972).

#### 黃酸이온( $\text{SO}_4^{-2}$ )

황산바륨 乳濁液을 만들어서 660nm 에서 定量하였다(日本 分析化學會・北海道支部, 1966; Varian Techtron, 1972).

#### 營養鹽類

암모니아+아미노酸—窒素: 알카리性 次亞鹽素酸鹽(hypochlorite)溶液으로 酸化시킨 다음 설파닐酸(sulphanilic acid)과 나프틸에틸렌디아민(n-(1-naphthyl)ethylenediamine)으로 發色시켜 波長 543nm에서 吸光度를 測定하였다(Strickland and Parsons, 1968).

亞窒酸鹽—窒素: 설파닐酸과 나프틸에틸렌디아민으로 發色시켜 波長 543nm에서 定量하였다(Strickland and Parsons, 1968).

窒酸鹽—窒素: 酸性에서 부르신으로 發色시킨



다음 波長 410nm 에서 10 cm cell 로 定量하였다 (Boltz, 1958).

**磷酸鹽-磷** : 모리브덴酸과 아스코르빈酸 및 3 價 안티몬으로 發色시킨 다음 波長 885nm 에서 定量하였다 (Strickland and Parsons, 1968).

**硅酸鹽-硅素** : 모리브덴酸鹽과 反應시키고 메틀셀파이트로 還元시켜 波長 810nm 에서 定量하였다 (Strickland and Parsons, 1968).

## 結果 및 考察

### 水温

調査定點 內에서 1月에는 5.6~9.6°C, 2月에는 4.2~8.8°C 의 水温分布를 보였고 (Fig. 2) 대체적으로 馬山內灣과 行岩灣 및 釜島를 거쳐 實利島 近處에 이르는 海域(定點 1~8)에서 水温이 낮은 分布를 보였고 소리島, 우島, 水島를 包

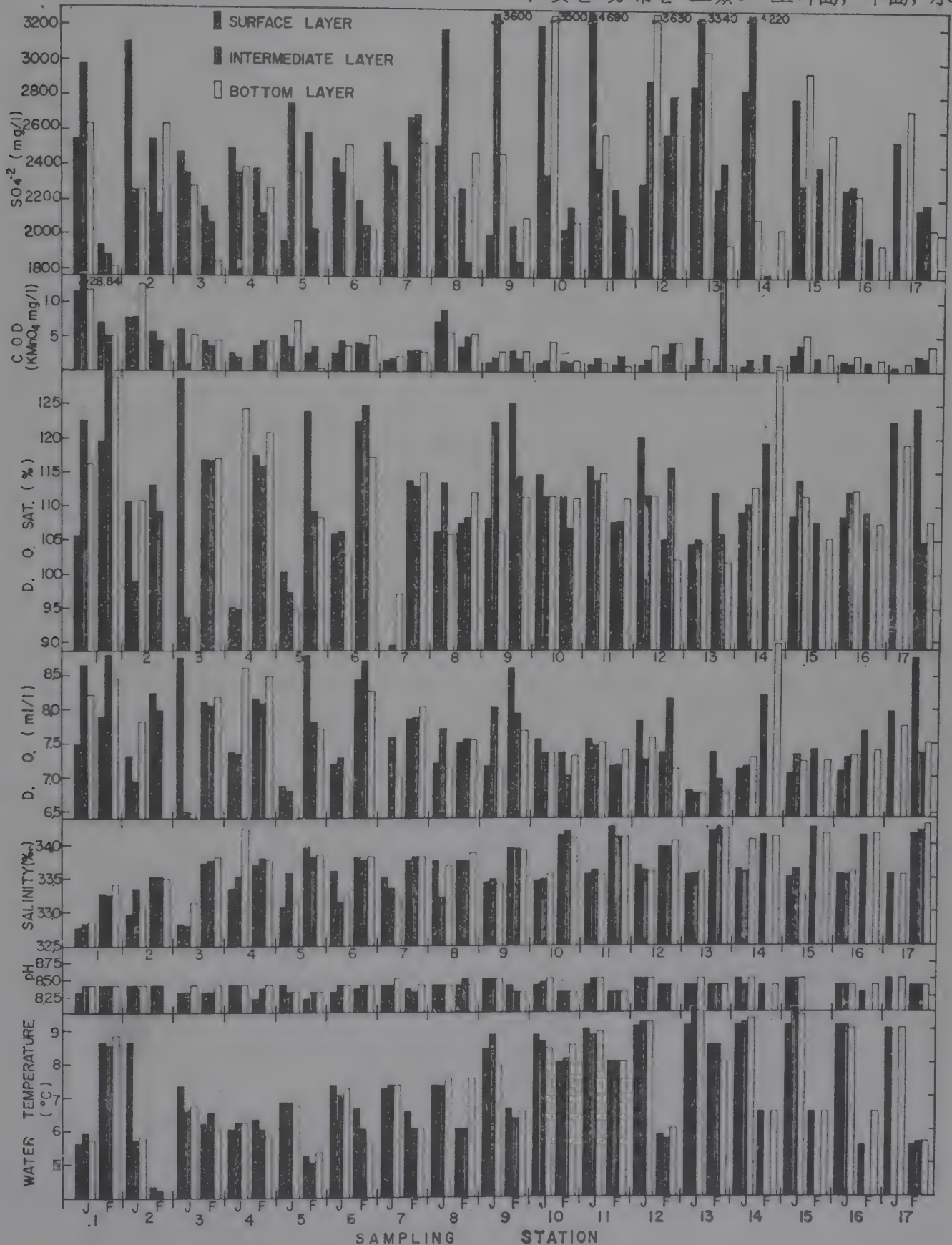


Fig. 2. Concentrations of chemical and physical factors in the sampled stations.

Table. 1. Range and mean value of chemical constituents and physical factors in the sea off Jinhae and Masan during winter period.

Parameter	Area		MASAN Bay				HAENGAM Bay				UNGCHAEON Area	
	Period	Partition	Jan.		Feb.		Jan.		Feb.		Jan.	
			Range		Range		Range		Range		Range	
			Mean	Mean	Mean	Mean	Mean	Mean	Mean	Mean	Mean	Mean
Water Temp. (°C)			5.6~8.6	6.22	4.2~8.8	6.88	6.0~7.3	6.73	5.0~6.5	5.88	7.2~9.0	8.10
pH			8.3~8.4	8.38	8.4	8.4	8.3~8.4	8.36	8.2~8.4	8.33	8.4~8.5	8.45
Salinity (‰)			32.75~ 34.23	32.96	33.24~ 33.51	33.40	32.77~ 34.23	33.29	33.68~ 33.96	33.79	33.21~ 33.75	33.49
Diss. Oxygen (ml/l)			6.93~ 8.65	7.73	7.88~ 8.80	8.27	6.46~ 8.77	7.21	7.72~ 8.80	8.24	6.99~ 8.03	7.41
D. O. Sat. (%)			98.89~ 122.90	110.89	109.32~ 133.94	120.98	93.68~ 128.78	103.18	108.84~ 124.98	117.73	89.50~ 122.56	109.55
C O D (KMnO <sub>4</sub> mg/L)			7.72~ 28.84	13.44	3.62~ 6.98	5.10	1.02~ 7.32	3.80	0.31~ 5.33	3.71	1.19~ 9.04	3.06
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (mg/L)			2,260~ 3,110	2,633	1,810~ 2,640	2,157	2,160~ 2,760	2,414	1,840~ 2,592	2,146	2,120~ 4,690	2,801
NH <sub>3</sub> -N (μg-at/L)			2.36~ 23.56	7.63	21.06~ 36.98	29.95	2.14~ 138.51	35.40	2.93~ 81.89	32.44	2.14~ 13.07	3.13
NO <sub>2</sub> -N (μg-at/L)			0.29~ 0.43	0.35	0.32~ 0.64	0.46	0.29~ 0.43	0.31	0.29~ 0.36	0.30	0.29	0.29
NO <sub>3</sub> -N (μg-at/L)			1.78~ 2.28	1.86	2.14~ 10.92	4.27	1.78~ 6.21	2.78	0.71~ 38.77	4.31	1.78~ 11.78	2.91
Total-N (μg-at/L)			4.43~ 25.77	9.85	23.70~ 48.40	34.68	4.64~ 145.08	33.93	3.93~ 85.04	33.44	4.21~ 15.14	6.06
PO <sub>4</sub> -P (μg-at/L)			1.61~ 2.97	2.22	2.10~ 4.26	2.83	2.26~ 72.32	13.94	6.20~ 32.38	17.13	0.48~ 1.87	0.98
SiO <sub>2</sub> -Si (μg-at/L)			3.10~ 4.09	3.38	3.20~ 5.34	4.51	2.17~ 23.39	7.07	2.14~ 4.98	3.65	1.99~ 3.77	2.48

숨하는 熊川海域(定點 9~11)에서 漸次 높아져서 加德島와 熊東面 사이의 熊東海域(定點 12~17)에서 다른곳 보다 水溫이 높은 傾向이었으며 1月の 水溫分布相이 2월에 比하여 規則的이며 全體的으로 다소 높은 分布를 보였다. 그러나 水深에 따른 水溫의 뚜렷한 差異는 보이지 않았다.

#### pH

全體的으로 pH의 分布幅이 좁아서 1月에는 8.3~8.5, 2月에는 8.2~8.5 사이의 分布를 보였고(Fig. 2) 1月과 2月の 分布差異나 海域別 分布 또는 水深에 따른 特徵은 볼 수 없었다.

#### 鹽分

鹽分含量에 있어서는 1월에 33.75~34.23‰, 2월에 33.24~34.31‰의 範圍로 1月보다 2月이 대체적으로 높은 鹽分量을 나타내고 있으며(Fig. 2) 水深에 따른 含量의 變動도 심하거나 特徵的이지도 않다. 다만 實利島와 草理島 우島를 있는 線으로부터 灣內側에서 1月 側定値中 上, 中, 下層의 鹽分含量이 다소 差異가 있는 傾向이다. 또

한 全 調査定點과 比較해서 馬山內灣의 鹽分含量은 다소 낮은 편이다.

#### 溶存酸素量 및 溶存酸素 飽和度

溶存酸素의 分布는 熊川海域(定點 8~11)이나 熊東海域(定點 12~17)에서는 1月과 2月の 含量의 差異를 볼 수 없으나 馬山內灣과 行岩灣은 2월에 餘他海域(定點 8~17)과 비슷한 分布를 보였지만 1月에는 약간 낮은 分布를 보여 定點 1과 6을 除外하면 100% 以下로 떨어진다. 水深에 따른 特徵도 없이 1月에는 89.50~128.78%, 2월에 101.94~133.94% (Fig. 2)로 2月에는 全 調査 海域에서 100%를 넘는 溶存酸素量의 過飽和 現象을 나타내었다.

#### C O D

1月에는 0.56~28.84 mg/l, 2月에는 0.31~13.53 mg/l의 C O D 分布를 보였으나 水深에 따른 獨特한 傾向은 없었다(Fig. 2). 馬山內灣(定點 1, 2)에서는 C O D 含量이 相當히 높고 水層에 따른 變化幅도 컸으며 1月 보다는 2月の C O D 量



Parameter	Area		UNGCHON Area		UNG DONG Area				WHOLE Area			
	Period	Partition	Feb.		Jan.		Feb.		Jan.		Feb.	
			Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean
Water Temp (°C)	6.0~8.5	7.07	9.0~9.6	9.22	5.5~8.5	6.47	5.6~9.6	7.93	4.2~8.8	6.55		
pH	8.3~8.5	8.34	8.4~8.5	8.46	8.3~8.4	8.39	8.3~8.5	8.43	8.2~8.5	8.36		
Salinity (‰)	33.75~ 34.29	33.97	33.24~ 34.05	33.60	33.98~ 34.31	34.15	32.75~ 34.23	33.41	33.24~ 34.31	33.91		
Diss. Oxygen (ml/l)	7.02~ 8.61	7.61	6.75~ 7.97	7.27	6.77~ 8.98	7.63	6.46~ 8.77	7.35	6.77~ 8.98	7.84		
D. O. Sat. (%)	106.95~ 125.35	111.95	104.72~ 122.56	111.84	101.94~ 130.52	110.76	89.50~ 124.35	108.95	101.94~ 133.94	114.01		
C O D (KMnO <sub>4</sub> mg/L)	0.92~ 5.46	2.56	0.56~ 5.43	2.15	0.92~ 13.53*	2.36*	0.56~ 28.84	4.18	0.31~ 13.53	3.36		
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (mg/L)	1,840~ 2,700	2,213	2,270~ 4,220	2,857	1,771~ 2,810	2,287	2,120~ 4,690	2,707.4	1,771~ 2,810	2,212.1		
NH <sub>3</sub> -N (μg-at/L)	2.14~ 28.56	7.11	2.14~ 44.55	4.63	2.50~ 21.49	8.46	2.14~ 138.51	11.93	2.14~ 81.89	16.72		
NO <sub>2</sub> -N (μg-at/L)	0.29~ 0.36	0.31	0.29~ 0.50	0.33	0.29~ 0.46	0.34	0.29~ 0.50	0.32	0.29~ 0.64	0.33		
NO <sub>3</sub> -N (μg-at/L)	0.71~ 2.28	1.35	1.78~ 222.50**	5.50**	0.71~ 2.86	1.34	1.78~ 222.50	3.60	0.71~ 38.77	2.45		
Total-N (μg-at/L)	3.14~ 31.13	8.76	4.21~ 11.64**	7.98**	3.50~ 24.06	10.13	4.21~ 145.08	13.98	3.14~ 85.04	18.60		
PO <sub>4</sub> -P (μg-at/L)	0.71~ 6.20	1.93	0.48~ 1.45	0.89	0.81~ 3.55	1.44	0.48~ 72.32	4.21	0.71~ 32.38	5.69		
SiO <sub>2</sub> -Si (μg-at/L)	2.14~ 5.70	4.06	4.06~ 6.59	5.31	3.56~ 9.26	6.12	1.99~ 23.39	4.65	2.14~ 9.26	4.66		

\* except Middle Layer of St. 13.

\*\* except Surface Layer of St. 17.

이 적은 편이었다. 行岩灣內의 定點 5에서도 1, 2月 모두 上, 中, 下層의 COD含量 變化가 比較的 컸으며 實利島와 蠶島사이의 海域인 定點 8에서 다른곳 보다 약간 높은 COD值를 보였는데 이는 馬山內灣의 影響인듯 하다(李 外, 1974).

黃酸이온( $\text{SO}_4^{-2}$ )

1月(21, 20~4, 690 mg/l)의 含量分布는 2月(1, 771~2, 810 mg/l)보다 全 調査定點에서 높은 傾向 이었으나 水深에 따른 特徵은 없었다(Fig. 2). 그리고 1月에는 馬山內灣(定點 1, 2)과 行岩灣(定點 3~7)에 比하여 熊川海域(定點 8~11)과 熊東海域(定點 12~17)에서 높은 分布를 보이는 結果였으나 2月에는 그러한 傾向이 나타나지 않았다.

## 營養鹽類

암모니아鹽 + 아미노酸 - 窒素 : 馬山內灣(定點 1~2)에서 약간 높고 內灣入口 쪽으로 나오며 약간 낮아진다. 그리고 行岩灣內(定點 3~5)에서는 상당히 높은 값을 나타냈으나 灣入口로 나오면

서 많이 稀釋되고 釜島水道와 熊川海域(定點 8~11)에서는 回復되지만 1, 2月 모두 水深에 대한 區分이 없었다. 1月에는 行岩灣內 定點 4에서 第一 높아  $138.51 \mu\text{g-at/l}$ 까지 나타 났으며 釜島水道나 熊川海域(定點 6~11) 또 熊東海域(定點 12~17)에서는  $2.14 \mu\text{g-at/l}$  以下の 分布를 보였다(Fig. 3). 이와는 對照的으로 2月에는 馬山灣의 影響을 받는 實利島, 蠶島附近(李 外, 1974)의 定點 8과 行岩灣入口(定點 6~7)에서도 다소 높은 分布였지만 熊川海域(定點 9~11)에서 1月과 거의 같은 水準으로 낮아진다. 그러나 熊東海域(定點 12~17)에서 다시 定點 6~8과 비슷한 水準으로 높아졌다. 또한 行岩灣內가 2月에도 第一 높은 分布(定點 4에서  $81.89 \mu\text{g-at/l}$ )를 보이나 最高値는 1月보다 상당히 낮은 편이다.

亞窒酸鹽—窒素：암모니아鹽—窒素와는 對照  
的으로 行岩灣內에서는 亞窒酸鹽이 大部分 0.29  
 $\mu\text{g-at/l}$  以下로 나타났으며 馬山內灣이 높은 편이  
고 釜島水道 및 熊川海域(定點 6~11)에서 0.29

$\mu\text{g-at/l}$  以下였던 것이 熊東海域에서 높은 分布를 나타내어 1月の 境遇 最高値가 이 海域(定點 13의  $0.50 \mu\text{g-at/l}$ )에서 나왔다. (2月은 定點 1의  $0.64 \mu\text{g-at/l}$ 가 最高, Fig. 3) 그리고 水深에 따른 特性은 없었다.

窒酸鹽—窒素: 대체로 1月( $1.78 \sim 222.50 \mu\text{g-at/l}$ )보다는 2月( $38.77 \mu\text{g-at/l}$  以下)의 含量分布가 훨씬 낮은 傾向이다(Fig. 3). 그리고 1月은 行岩灣

內定點 4에서 약간 變動을 보였을뿐 馬山內灣이나 釜島水道 그리고 熊川海域(定點 1~11), 熊東海域(定點 12~17)으로 가면서 훨씬 含量이 높아는 傾向이며 反對로 2月은 馬山內灣이나 行岩灣보다 熊川이나 熊東海域이 낮은 傾向을 보였다.

그러나 水深別로는 이렇다할 差異를 보이지 않았다. 磷酸鹽—磷: 1月( $0.48 \sim 72.32 \mu\text{g-at/l}$ )과 2月( $0.71 \sim 32.38 \mu\text{g-at/l}$ )의 含量分布에 있어서의

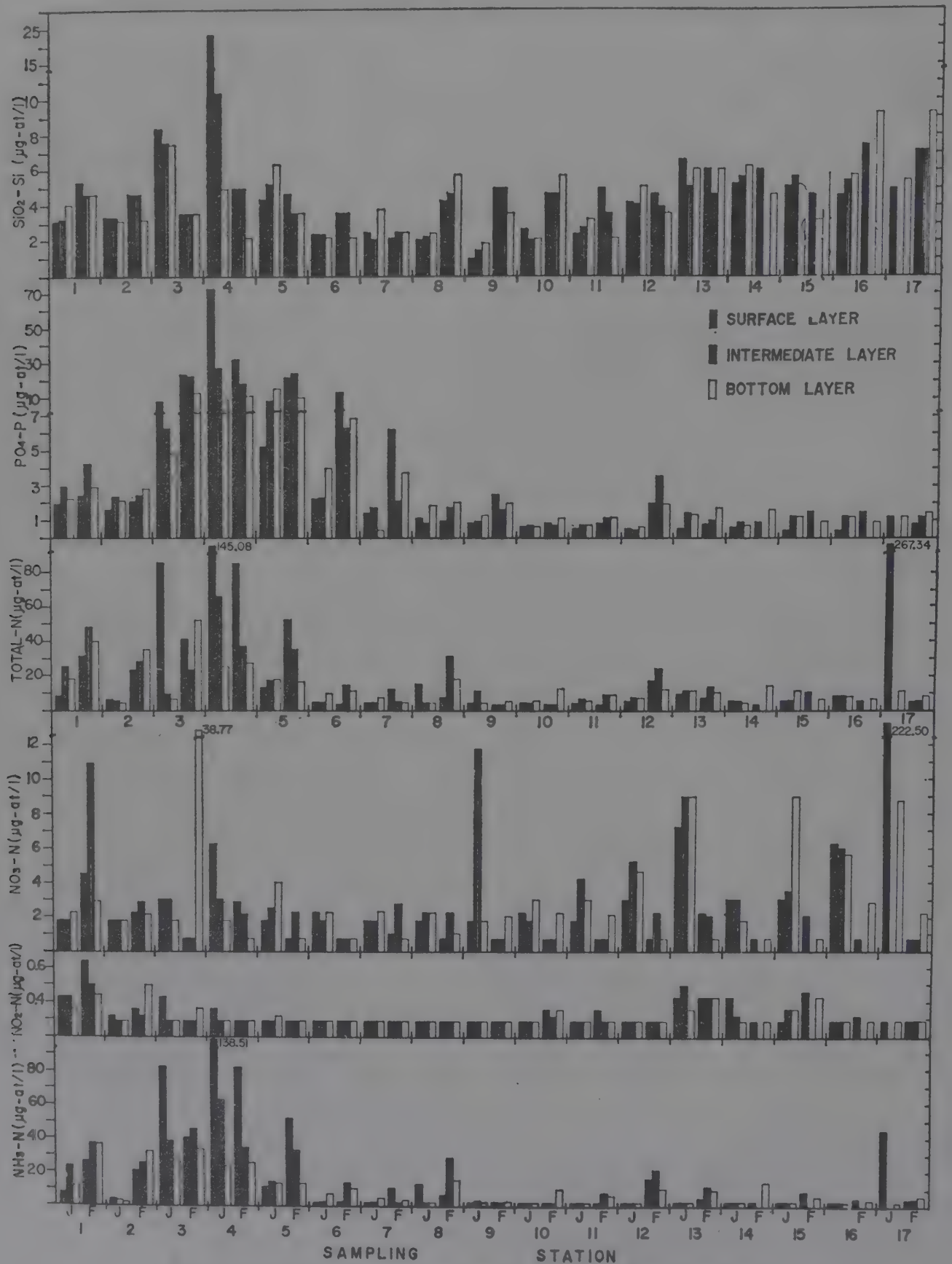


Fig. 3. Concentrations of nutrients in the sampled stations.



異는 나타나지 않았다(Fig. 3). 地域的으로는 行岩灣內에서 매우 높은 값을 나타내었고 이의 影響은 行岩灣入口까지 미치나 熊川海域이나 熊東海域에는 많이 稀釋된 傾向이 뚜렷하였다. 또 馬山內灣에는 行岩灣을 除外한 다른 海域(定點 8~17)보다 약간 높은 傾向이다.

硅酸鹽-硅素: 1月 ( $1.99 \sim 23.39 \mu\text{g-at/l}$ )의 行

岩灣內에서는 磷酸鹽-磷이나 암모니아鹽+아미노酸-窒素와 같이 다른 海域에 比하여 높은 傾向이었고 行岩灣入口로부터 熊川海域까지는 낮았다가 다시 熊東海域(定點 12~17)에서 상당히 높은 分布를 보였으며 2月 ( $2.14 \sim 9.26 \mu\text{g-at/l}$ )에는 全 調査海域을 通하여 熊東海域에서 다른 海域(定點 1~11)보다 약간 높은 結果였다(Fig. 3).

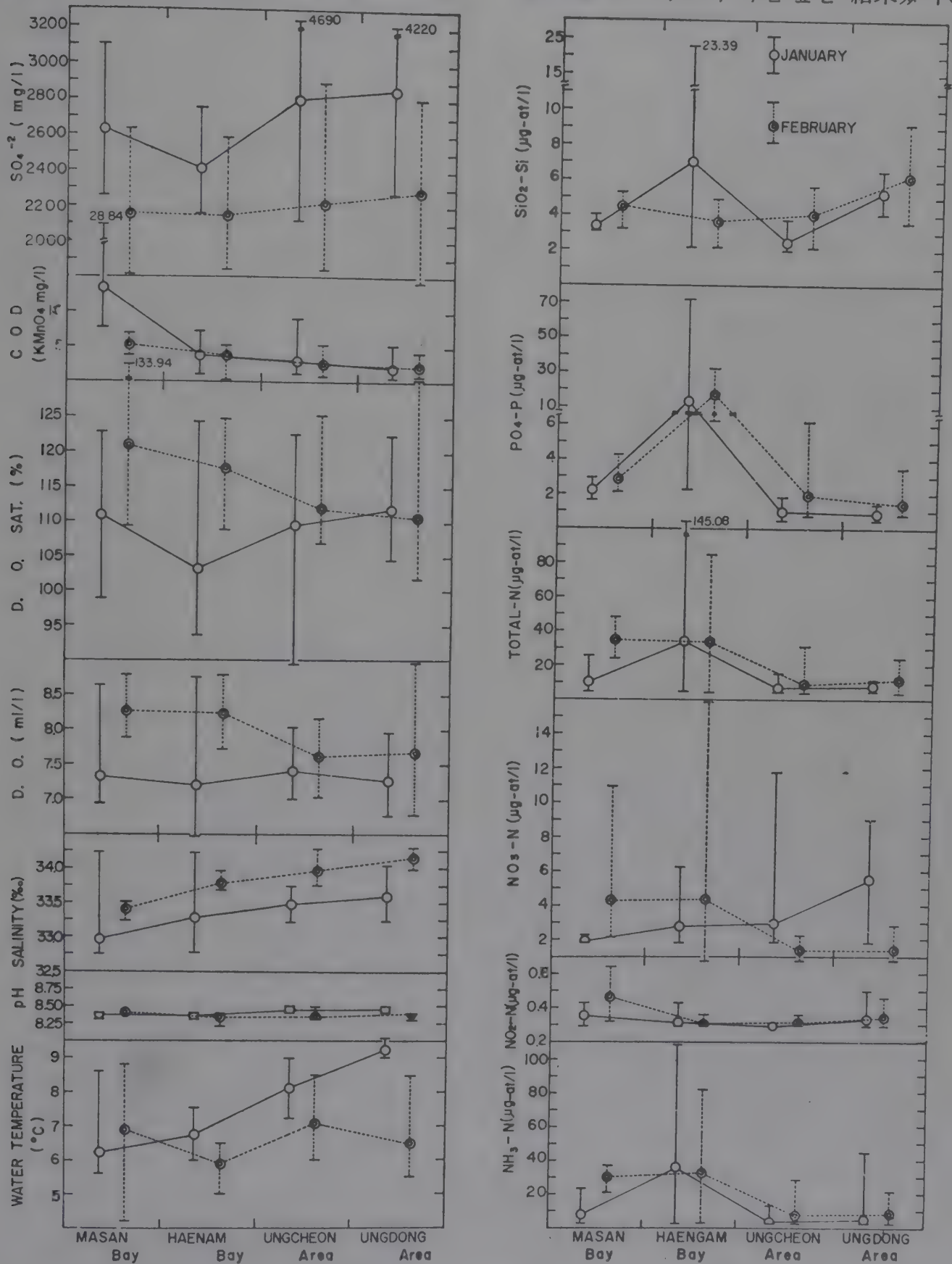


Fig. 4. Distribution of each factors in Masan and Jinhae Bays, and Ungcheon and Ungdong Areas during winter period.

또 熊川海域(定點 8~11)에서는 1月보다 2월에 높은 硅酸鹽의 分布를 보였을뿐 다른 海域과 마찬가지로 水深에 따른 差異는 볼수 없었다.

各 海域의 特性을 살피기 위하여 17個의 調査定點을 海域에 따라 4個의 海域으로 區分해서 馬山內灣, 行岩灣, 그리고 熊川海域과 熊東海域이라고 하면 Table 1 및 Fig. 4 같다. 또한 上, 中, 下層의 差異는 全體的으로 規則性이 보이지 않으므로 平均值를 使用했다.

#### 調査海域의 一般的인 特性

全 海域의 水溫은 馬山內灣이나 行岩灣보다는 熊川海域이나 熊東海域이 더 높은 傾向이었으며 1月보다 2月の 水溫이 낮았다. 이런 傾向은 熊東海域에서 1월에  $9.0\sim 9.6^{\circ}\text{C}$ (平均  $9.22^{\circ}\text{C}$ ), 2월에  $5.5\sim 8.5^{\circ}\text{C}$ (平均  $6.47^{\circ}\text{C}$ )로 더욱 두드러진다. 林(1972)에 의하면 1930~1969年 사이에 加德島海域 表層水의 月平均水溫이 1월에  $10.6^{\circ}\text{C}$ , 2월에  $9.31^{\circ}\text{C}$ 로 2月이 1月보다 낮았으며 1965~1969年사이에는 겨울에 계속 月平均 水溫보다 낮았고 특히 1966~1968年 사이에는 겨울에  $-5^{\circ}\text{C}$ 까지 水溫이 떨어 졌었다. 이는 오후크해의 겨울철 水溫  $-1.8\sim -2^{\circ}\text{C}$ (振興院, 1973c)보다도 낮은 것 이었다.

pH는 1月 2月을 통하여  $8.2\sim 8.5$ 로서 海域에 따른 뚜렷한 分布差異가 없이 陸水의 影響을 많이 받는 仁川(振興院, 1972), 蟾津江 河口(元, 1962, 1963), 洛東江 河口(元, 1964; 元과 朴, 1970), 蔚山 춘도만(李 外, 1972), 迎日灣(李 外, 1973)과 大差가 없으나 莞島 및 平日島의  $8.1\sim 8.3$ (元; (1970)이나 熊東海域에서 1969年 12월에 調査된  $8.06\sim 8.50$ (木谷, 1970), 1972年 1月の  $7.90\sim 8.15$ (元과 朴, 1973) 또 1970年 3月の  $8.2\sim 8.3$ (元, 1970)보다는 약간 높았던 것으로 생각된다.

Table 1에서 보는 바와 같이 鹽分 分布는 2月の 鹽度가 1月보다 平均  $0.50\%$ 이 높은 것이다. 海域別로는 馬山內灣, 行岩灣, 熊川海域, 熊東海域順으로 높아지는 傾向이다. 또한 陸水의 影響이 많은 仁川(振興院, 1972)과 蟾津江 河口(振興院, 1972; 元, 1962, 1963), 洛東江 河口(元, 1964; 崔 外, 1970), 蔚山 춘도만(李 外, 1972)보다는 鹽度가 높으나 全體的인 東海 및 南海沿岸의 그

것들(振興院, 1973b; 李 外, 1973)과 비슷하며 熊川 및 熊東海域에서 2月の 鹽分含量인  $33.75\sim 34.31\%$ (平均  $34.06\%$ )은 濟州島 西쪽의  $34.06\%\sim 34.60\%$ (姜, 1971)과 비슷한 것이고 오후크해의 最深層水에서의  $34.5\%$ (振興院, 1973c)에 接近하는 값이다. 그리고 같은 海域인 熊東에서 1969年 12月の  $31.732\sim 33.420\%$ (木谷, 1970)보다 높은 편이고 1972年 2月の  $33.4\%$ (振興院, 1973b)과 비슷하나 1967年 2月 鎮海灣의  $34.40\sim 34.50\%$ (李, 1972)보다는 弱한 값이다. 또한 熊東海域에서 1月과 2月の  $33.24\%$ 이나  $34.31\%$ 은 洛東江河口의 金養殖場인 흥티나 半月島 앞의 年間變動幅인  $1.84\sim 32.65\%$ (崔 外, 1970)이나, 莞島와 平日島에서 10~2月사이의 變動幅인  $32.592\sim 33.729\%$ (元과 朴, 1970)보다 높은 편이다.

溶存酸素量은 部分的으로 行岩灣과 熊川海域에서  $100\%$ 以下로 떨어지는 수가 있으나 全體的으로 1, 2月을 통하여  $100\%$ 以上の 過飽和狀態를 維持하며 그중에서 1월에 行岩灣內에서 平均  $103.18\%$ ( $7.21\text{ml/l}$ )로 낮아지나 熊川, 熊東海域에서 平均  $109.55\sim 111.84\%$ ( $7.27\sim 7.41\text{ml/l}$ )로 높아지며 2月에는 馬山, 行岩灣이 各各 1月보다 월등히 높아 平均  $117.73\sim 120.98\%$ ( $8.24\sim 8.27\text{ml/l}$ )까지 이르나 熊川, 熊東海域에서는 1月과 비슷한  $110.76\sim 111.95\%$ ( $7.61\sim 7.63\text{ml/l}$ )로 되어 1, 2月을 통하여 熊川, 熊東海域의 溶存酸素量은  $109.55\sim 111.95\%$ ( $7.27\sim 7.63\text{ml/l}$ )의 높은 값을 維持한다. 蔚山(振興院, 1972), 南海의 忠武(振興院, 1973a), 莞島 및 平日島(元과 朴, 1970) 그리고 全南海岸(振興院, 1973b)에서도 이와 같은 높은 溶存量이 나타나지 않았으며 다만 蟾津江 河口에서 2월에  $98\sim 113\%$ 로 1月보다 높았고(元, 1963) 洛東江 河口에서도 2월에  $93.1\sim 123.2\%$ 로 1月보다 높았으며(元, 1964) 本 調査에서도 1月보다 2月이 높은것으로 보아 水溫과 함께 月間變動의 特徵인 것으로 생각된다. Ramsey(1962)에 의하면 San Diego 海岸에서도 이런 過飽和現象이 있으며 우리나라의 迎日灣(李 外, 1973)에서도 過飽和現象이 調査되었다.

馬山, 行岩灣에서 COD가  $3\text{mg/l}$  以上이던 것이 熊川, 熊東海域에서는  $3\text{mg/l}$  以下로 낮아져 2級 水産用水(用水廢水 便覽編集委問會, 1973)



로써 지장을 주는 정도는 아니다. 鎮海에서 1972年 3月の 1.16~1.67 ppm(振興院, 1972)보다 높은 값이다. 그러나 1971年 4月の 4.4~6.0 ppm(元과朴, 1973)이나 迎日灣(李外, 1973)보다 낮은 값이다. 또한 黃酸鹽은 行岩灣에서 1월에 2,414 mg/l, 2월에 2,146 mg/l로 最小를 나타내며 熊川, 熊東으로 갈수록 增加하며, 1月보다 2月の 分布量이 현저히 낮아 2,300mg/l以下를 나타내었다.

#### 營養鹽類의 海域別 特性

암모니아形態의 窒素는 馬山內灣에서 1월에 平均 7.63  $\mu\text{g-at/l}$ 였든것이 2월에 平均 29.95  $\mu\text{g-at/l}$ 로 높은 값을 나타났었고 行岩灣에서는 1, 2月 모두 平均 35  $\mu\text{g-at/l}$ 가 넘는 높은 分布를 보였다. 이와는 對照的으로 熊川海域에서는 1, 2月 모두 平均 10  $\mu\text{g-at/l}$ 以下の 값을 보이지만 熊東海域에서는 오히려 약간 增加하는 現象을 보이므로써 海域에 따른 심한 分布差를 보였다. 熊川, 熊東海域의 이러한 含量은 木谷(1970)에 의하여 12월에 調査된 熊川, 熊東海域에서의 0.415~16.162  $\mu\text{g-at/l}$ 보다는 낮은 값이지만 元(1970)에 의하여 1970年 3월에 같은 海域에서 調査된 2.5~48  $\mu\text{g-at/l}$ 보다는 약간 높은 값이며 蟾津江 河口에서 元(1962, 1963)이 調査한 것이나 김 養殖場인 莞島 및 平日島에서 元과朴(1970)이 1968年 10월부터 1969年 2月 사이에 調査한 값도 이보다 낮으나 우리나라 第一의 김 養殖場인 洛東江 河口에서 元(1964) 및 崔와鄭(1972)에 의하여 調査된 값은 熊川海域에서의 分布量보다 높은 것이었고 蔚山의 춘도만에서 李等(1972)이 1972年 9월에 調査한 132.1  $\mu\text{g-at/l}$ (0.02~1.85 mg/l)나 迎日灣에서의 44.44  $\mu\text{g-at/l}$ (600  $\mu\text{g/l}$ , 李外, 1973)보다는 상당히 낮은 分布를 보이고 있는 것이다.

亞窒酸鹽은 馬山內灣에서 2月の 平均值인 0.46  $\mu\text{g-at/l}$ 를 除外하면 全 調査海域이 0.3~0.4  $\mu\text{g-at/l}$ 의 範圍로 含量의 심한 기복을 보이지 않으나 熊東海域에 가서는 行岩灣에 비해 1, 2月 모두 約 10%가량의 上昇을 보였다. 그러나 이는 振興院(1972)에 의한 1972年 3月の 調査值인 0.054~0.324  $\mu\text{g-at/l}$ 나 또는 巨濟沿岸의 0.173  $\mu\text{g-at/l}$ (裴와裴, 1972), 그리고 蟾津江 河口의 分布(元, 1962, 1963)보다는 높은 값이며 莞島나 平日島

(元과朴, 1970), 또는 같은 場所인 熊東海域에서 1970年 3月の 0.08  $\mu\text{g-at/l}$ (元, 1970)에 비해 서도 높은 값으로 나타났다. 그러나 木谷(1970)에 의하여 1969年 12월에 調査된 0.136~0.664  $\mu\text{g-at/l}$ 나 全南沿岸의 0.055~0.637  $\mu\text{g-at/l}$ , 0.061~0.787  $\mu\text{g-at/l}$ (振興院, 1973b)와는 대략 비슷한 範圍의 分布를 보이며 洛東江 河口의 0.12~2.09  $\mu\text{g-at/l}$ (崔와鄭, 1972), 0.21~0.75  $\mu\text{g-at/l}$ (元, 1964)나 迎日灣의 2  $\mu\text{g-at/l}$ (28  $\mu\text{g/l}$ , 李外, 1973)보다는 훨씬 낮은 값이었다.

窒酸鹽 窒素는 1월에 馬山內灣, 行岩灣, 熊川海域, 熊東海域의 順으로 分布量이 增加하는 것에 비하여 2월에는 암모니아鹽의 分布樣相과 같은 모양의 分布曲線을 나타내며(Fig. 4) 馬山이나 行岩灣 內에서는 1.3  $\mu\text{g-at/l}$  정도로 約 半밖에 안되는 낮은 分布를 보이고 있다. 이는 1970年 3月 熊東海域 調査時의 0.13~0.51  $\mu\text{g-at/l}$ (元, 1970)나 蔚山(振興院, 1972), 蟾津江 河口(元, 1962, 1963), 莞島 및 平日島(元과朴, 1970)의 그것 보다는 약간 우세한 정도이지만 洛東江 河口에서 1970年 2월부터 11月 사이에 調査된 3.46~56.79  $\mu\text{g-at/l}$ (崔와鄭, 1972)에 비하면 상당히 낮은 범위이며 또한 陸水로부터 營養鹽類를 豊富하게 供給받지 못하는 外洋水인 하와이 週邊海域(Gundersen *et al.*, 1972), Sargasso Sea(Menzel and Spaeth, 1962), Cariaco 灣(Richard, 1960), 캘리포니아 南部海域(Armstrong and LaFond, 1966) 그리고 Costa Rica Dome(Broenkow, 1965) 등의 表層水와 比較한다면 相當히 높은 편이지만 이러한 海域이라고 할지라도 플랑크톤이 沈澱되어 腐敗하는 深層水에 비하면 그리 높은 程度도 못된다.

全體的인 溶解性 無機窒素의 分布狀態를 보면 암모니아鹽—窒素의 量에 크게 左右되며(Table 1, Fig. 4) 이는 Tabel 2에서 보는바와 같이 窒酸鹽과 亞窒酸鹽의 合에 대한 암모니아鹽의 比率이 行岩灣에서 1월에 9.9倍, 2월에 21.7倍에 達해 Sargasso Sea에서의 2~4倍라는 Richards(1960)의 報告나 플랑크톤이 最大로 繁殖하는 동안이나 繁殖後에 암모니아가 增加는 하지만 암모니아와 亞窒酸의 量이 窒酸鹽만큼 存在하지는 않는다는 Sverdrup *et al.*(1955)의 解析과는 상당한 距離가

Table 2. Ratios of soluble inorganic nitrogens in the sea off Jinhae and Masan Bays during winter period.

Sea Area	ratio	depth	NO <sub>3</sub> -N/NO <sub>2</sub> -N		NH <sub>3</sub> -N/NO <sub>2</sub> -N		NH <sub>3</sub> -N/NO <sub>3</sub> -N+NO <sub>2</sub> -N	
			Jan.	Feb.	Jan.	Feb.	Jan.	Feb.
MASAN Bay		S	4.9	6.7	13.8	50.2	2.4	6.6
		M	5.1	15.4	33.7	77.1	6.3	5.7
		B	6.2	5.6	12.0	75.3	1.7	9.4
Whole layer		W	5.4	9.2	19.8	67.5	3.4	7.2
HAENGAM Bay		S	9.6	4.3	155.3	152.8	12.9	30.3
		M	8.8	5.0	102.5	109.6	9.3	21.6
		B	8.2	28.7	60.7	67.8	7.7	13.1
Whole layer		W	8.9	12.7	106.3	110.1	9.9	21.7
UNGCHON Area		S	6.5	1.9	14.9	16.1	2.0	4.2
		M	15.0	4.9	8.1	29.5	0.7	4.8
		B	8.5	6.2	9.4	25.8	1.0	3.7
Whole layer		W	10.0	4.3	10.8	23.8	1.3	4.2
UNG DONG Area		S	13.2	3.2	6.4	20.3	0.5	5.4
		M	15.2	5.0	6.3	39.0	0.4	5.9
		B	20.3	4.3	6.9	26.1	0.4	7.0
Whole layer		W	16.5	4.0	6.6	26.3	0.4	6.1
WHOLE Area		S	9.2	3.5	47.3	53.7	4.1	11.0
		M	12.3	6.5	34.4	61.2	3.5	10.0
		B	12.3	10.7	20.9	41.6	2.4	7.7
Whole layer		W	11.3	6.9	33.9	51.6	3.3	10.0

있으며 表層에서 암모니아가 豊富하다는 하와이 週邊海域의 0.1~0.5  $\mu\text{g-at/l}$  (Gundersen *et al.*, 1972)와는 더욱 큰 差異를 보인다. 그러나 熊川 海域에서는 암모니아가 相當히 減少되어 2월에 4.2 배 이든 것이 熊東海域에서 6.2 배로 増加했으며, 1월에는 오히려 낮아져서 1.3 배(熊川海域) 0.4 배(熊東海域)밖에 되지 않았으며 全 調査海域을 水層別로 보면 1,2월 다같이 表層에서 底層으로 갈수록 암모니아의 比率이 적어져서 全體 平均이 1월에는 3.3 배이지만 2월에는 10 배에 達한다. 또한 亞窒酸鹽 單獨에 對한 암모니아의 含量比率은 行岩灣에서 1월과 2월 모두 60배가 넘고 全體的으로 6배 以上の 높은 比率을 나타내며 2월에는 海域別 平均 23倍以上, 全 海域平均 51.6배로 1월의 33.9배 보다 相當히 높은 比率이다.

2월에 窒酸鹽과 亞窒酸鹽의 암모니아鹽에 대한 比率이 熊川海域에서 4.2 배 이던것이 熊東海域에

서 6.2 배로 増加하는 것이나 全體平均이 1월의 3.3 배에서 2월에 10 배로 増加한것은 암모니아가 熊川海域보다 熊東海域에서 上昇한 反面 窒酸鹽이 行岩灣의 中以下로 底下되어 1월의 熊東海域의 分布量의 中以下로 1,2월의 格差가 떨어진 탓이며 亞窒酸鹽에 대한 암모니아의 比率이 全體平均에서 1월이 낮은것은 1월과 2월의 암모니아 分布의 絶對値의 差異가 큰 原因이다. 한편 亞窒酸에 대한 窒酸의 濃度比率은 1월과 2월의 熊川海域 表層과 行岩灣의 2월 底層을 除外하면 대체적으로 1월에는 馬山, 行岩, 熊川, 熊東의 順으로 높아지는 傾向이며 2월에는 行岩, 馬山, 熊川 熊東海域 順序로 낮아지는 傾向이고 1월과 2월을 比較하면 馬山, 行岩灣에서 2월의 比率이 높던것이 熊川, 熊東海域에서는 1월의 比率이 높으며 그 幅도 馬山, 行岩灣보다 크며 全體的인 平均値는 1월이 2월보다 상당히 높았다. 이는 窒酸鹽의



起伏에 起因하는 것으로 1월에 行岩灣보다 熊東海域이 約 2 倍가량 增加한 反面 2월에는 3 以不로 떨어졌던 것에 起因하는 것이다. 水層別로는 全體平均하여 1월 2월 모두 上, 中, 下層의 順序로 높아져서 窒酸과 亞窒酸에 對한 암모니아의 比率과는 反對現象을 나타낸다.

그리고 亞窒酸에 대한 窒酸과 암모니아의 分布比率은 암모니아의 分布比率이 훨씬 높으므로 Cooper 가 English Channel 에서 1930~1932年 사이에 調査한  $\text{NO}_3\text{-N} : \text{NH}_3\text{-N} : \text{NO}_2\text{-N} = 8 : 2 : 1$  이라는 比率(Sverdrup *et al.*, (1955)은 成立되는 海域이 없다. 特히 行岩灣 附近에서는 상당히 높은 比率을 나타냈다. 그러나 熊川이나 熊東海域에서는 오히려 無機窒素의 量이 洛東江 河口的 그것(崔와 鄭, 1972)보다 낮은 現象이다.

磷酸鹽-磷은 馬山內灣에서는  $2 \sim 3 \mu\text{g-at/l}$  로 3월에 鎮海灣 調査에서 나타난  $0.836 \sim 5.850 \mu\text{g-at/l}$ (振興院, 1972)에 比하여 그리 높은편이 아니나 行岩灣에서 1월과 2월의 平均值  $13.94$  와  $17.13 \mu\text{g-at/l}$  는 忠武, 巨濟(金과 李, 1971), 全南海岸(振興院, 1973b), 蟾津江 河口(元, 1962, 1963), 洛東江 河口(元, 1964, 崔와 鄭, 1972), 莞島와 平月島(元和 朴, 1970), 迎日灣(李 外, 1973) 등 우리나라의 어느 沿岸에서도 볼수없는 높은 값으로 나타났다. 그러나 熊川이나 熊東海域으로 가면 馬山內灣 보다도 적은  $2 \mu\text{g-at/l}$  로 적어졌다.

그런反面 硅酸鹽의 境遇 1월에는 行岩灣에서 높았던 것이 2월에는 오히려 馬山內灣이나 熊川海域보다도 낮은 값을 보였다. 그리고 1월의 行岩灣에서의 높은 값이라 할지라도 Cariaco灣(Richards, 1960)이나 캘리포니아 南部海域(Armstrong and LaFond, 1966) 또는 營養鹽類가 豊富하다는 Costa Rica Dome(Broenkow, 1965) 등에 比하여 그리 높지 못한 것이며 한편으로 熊川海域에서 보다 熊東海域에서 硅酸鹽의 量이 높다는 것은 本 調査海域에 包含되지 않은 다른 海域의 影響임을 暗示한다.

全體的으로 營養鹽類中 암모니아와 磷酸이 行岩灣에서 지나치게 많은 分布를 보인 것으로 보아 이들에 대한 汚染源의 存在를 認定할수 있으나 熊川이나 熊東海域에 대한 이의 影響은 아직

이렇다할 問題가 없을 것으로 생각되며 암모니아나 亞窒酸鹽은 熊東海域에서 熊川海域보다 높다고는 하나 全體 分布量에 比하여 增加하는 量의 絶對值가 微量이므로 論議對象이 될 수 없다고 볼수 있겠다. 그러나 熊東海域에서의 窒酸鹽 上昇이나(1월) 硅酸鹽의 增加에 더하여 鹽分 및 黃酸鹽의 增加現象은 주목할 일이다. 그러나 本調査는 1, 2월에 局限되었으므로 어떤 結論을 내리기에는 무리가 있는것을 잊어서는 안되며 季節的인 變動을 調査하는 것이 무엇보다도 重要하다고 본다.

## 要 約

水溫은 1월보다 2월이 全 調査海域에서 平均  $1.38^\circ\text{C}$  가 낮았던 反面 pH는 이렇다할 特徵이 없이 1, 2월을 통하여  $8.2 \sim 8.5$  범위였다.

行岩灣의 鹽分(1월 :  $33.29\%$ , 2월 :  $33.79\%$ )이나 黃酸鹽(1월 :  $2,414\text{mg/l}$ , 2월 :  $2,146\text{mg/l}$ )보다 熊東海域에서의 鹽分(1월 :  $33.60\%$ , 2월 :  $34.15\%$ ) 또는 黃酸鹽(1월 :  $2,857\text{mg/l}$ , 2월 :  $2,287\text{mg/l}$ )이 더 높았으며 全體的으로 1월보다 2월의 鹽分量이  $0.5\%$  높고 黃酸鹽은  $495\text{mg/l}$  가 낮았다.

溶存酸素量은 全 調査海域이 平均  $100\%$  以上の 過飽和狀態이며 馬山(1월 :  $110.98\%$ , 2월 :  $120.98\%$ )이나 行岩灣(1월 :  $103.18\%$ , 2월 :  $117.73\%$ )보다 熊東海域(1월 :  $111.8\%$ , 2월 :  $110.76\%$ )이 2월에 낮은 分布를 보였으며 全體的으로는 2월이 1월보다  $5\%$ 가량 높았다.

COD는 馬山內灣(1월 :  $13.44\text{mg/l}$ , 2월 :  $5.10\text{mg/l}$ )이 第一높고 熊東海域(1월 :  $2.15\text{mg/l}$ , 2월 :  $2.36\text{mg/l}$ )이 第一 낮았으며 全體的으로는 2월보다 1월이  $0.82\text{mg/l}$  가 높았다.

암모니아는 行岩灣(1월 :  $35.40 \mu\text{g-at/l}$ , 2월 :  $32.44 \mu\text{g-at/l}$ )에서 第一높고 熊東海域(1월 :  $4.63 \mu\text{g-at/l}$ , 2월 :  $8.46 \mu\text{g-at/l}$ )에서 正常化되는 反面 亞窒酸鹽은 行岩灣(1월 :  $0.31 \mu\text{g-at/l}$ , 2월 :  $0.30 \mu\text{g-at/l}$ )보다 熊東海域(1월 :  $0.33 \mu\text{g-at/l}$ , 2월 :  $0.34 \mu\text{g-at/l}$ )이 약간 높은 傾向이고 窒酸鹽은 1월에는 行岩灣( $2.78 \mu\text{g-at/l}$ )에서보다 熊東海域( $5.50 \mu\text{g-at/l}$ )에서 높았고 反對로 2월에는 行岩灣( $4.31 \mu\text{g-at/l}$ )이 熊東海域( $1.34 \mu\text{g-at/l}$ )보다 높았다. 그래서 行岩灣의 總可溶性無機窒素

(1月: 33.93  $\mu\text{g-at/l}$ , 2月: 33.44  $\mu\text{g-at/l}$ )가 熊東海域의 그것(1月: 7.98  $\mu\text{g-at/l}$ , 2月: 10.13  $\mu\text{g-at/l}$ )에 比하여 거의 3~4倍에 達하며 全體的으로 是 1月에 比하여 2月이 4.62  $\mu\text{g-at/l}$ 가 높았다.

磷酸鹽은 行岩灣(1月: 13.94  $\mu\text{g-at/l}$ , 2月: 17.13  $\mu\text{g-at/l}$ )이 熊東海域(1月: 0.89  $\mu\text{g-at/l}$ , 2月: 1.44  $\mu\text{g-at/l}$ )의 10倍以上 높고 全體的으로 是 2月이 1月보다 1.48  $\mu\text{g-at/l}$  높다.

硅酸鹽은 1月에는 行岩灣(7.07  $\mu\text{g-at/l}$ )보다 熊川海域(2.48  $\mu\text{g-at/l}$ )에서 낮았다가 熊東海域(5.31  $\mu\text{g-at/l}$ )에서 다시 높아지나 2月에는 行岩灣(3.65  $\mu\text{g-at/l}$ ), 熊川(4.06  $\mu\text{g-at/l}$ ), 熊東(6.12  $\mu\text{g-at/l}$ )順으로 높으며 全體的으로 月別變動은 거의 없었다.

### 參考文獻

- Amstrong, F. A. J. and E. C. LaFond. 1960. Chemical nutrient concentrations and their relationship to internal waves and turbidity off southern California. *Limnol. Oceanogr.* **11**, 538~547.
- Bae, G. M. and P. A. Bae. 1972. Studies on suspended culture of oyster *Crassostrea gigas* in the Korea coastal waters. 1 On the growth rate of Oyster in growing area. *Bull. Fish. Res. Dev. Agency*, **9**, 71~84.
- Boltz, D. F. 1958. Colorimetric determination of non-metals. Interscience Publishers, Inc., New York.
- Broenkow, W. W. 1965. The distribution of nutrients in the Costa Rica Dome in the eastern tropical Pacific Ocean. *Limnol. Oceanogr.*, **10**, 40~52.
- Carlberg, S. R. co and ed 1972. New Baltic manual with methods for sampling and analysis of physical, chemical and biological parameters. Inter. Council for the Exploration of Sea, Charlottenlund Slot, DK-2920 Charlottenlund, Denmark.
- Carlberg, S. 1973. Practical laboratory work in hydrography. FAD/SIDA, FIR/TPLR, 73/M2.
- Choe, S., T. W. Chung and H. S. Moon. 1970. Studies on the development of laver bed in the estuary of Nak-Dong river. Research Report for 1970, Ministry of Science and Technology, MOST-R-70-25-F, Seoul, Korea.
- Choe, S and T. W. Chung. 1972. Nutrients and suspended organic particulates in the estuary of Nak-Dong river. *J. Oceanol. Soc. Korea*, **7**, 1~14.
- Fisheries Research and Development Agency. 1972. Report of water pollution survey in Korea (1967~1971). *Fish. Res. Dev. Agency*, **15**, Busan, Korea.
- Fisheries Research and Development Agency. 1973a. Report of Fisheries Research and Development Agency. *Fish. Res. Dev. Agency*, **16**, 277~311. Busan, Korea.
- Fisheries Research and Development Agency. 1973b. Report of environmental factors in the coastal growing areas. *Fish. Res. Dev. Agency*, **17**, Busan, Korea.
- Fisheries Research and Development Agency. 1973c. Report of Fisheries Research and Development Agency. *Fish. Res. Dev. Agency*, **18**, Busan, Korea.
- Gundersen, K., C. W. Mountain, D. Taylor, R. Ohye and J. Shen. 1972. Some chemical and microbiological observation in the Pacific Ocean off the Hawaiian Islands. *Limnol. Oceanogr.*, **17**, 524~531.
- Kang, C. J. 1971. On the seasonal variation of the oceanographical conditions in the eastern part of the Yellow Sea. *Bull. Fish. Res. Dev. Agency*, **8**, 9~29, Busan, Korea.
- Kang, J. W. 1972. Diseases of the cultivated *Porphyra* at culture beds with special reference to the effects of fertilizer plant effluents. *Bull. Korean Fish. Soc.*, **5**, 39~44.
- Kim, I. O. and S. M. Lee. 1971. Study on the Culture of pearl oyster. Report on the environment of pearl culturing beds in southern coast of Korea (IV). *Bull. Fish. Res. Dev.*



- Agency, 8, 75~92. Busan, Korea.
- Kitani, M. 1970. 한국해태 병해등에 관한 보고서. 국립 수산진흥원.
- Lee, S. S. 1972. Distribution of copepods in Chinhae Bay and its adjacent region. Bull. Fish. Dev. Agency, 9, 7~27. Busan, Korea.
- Lee, C. J., H. Park, T.J. Kim, and W. Lee. 1972. 울산 석유화학공업단지의 환경 기초 조사연구. 한국과학기술연구소 보고서, CI-168-345, KIST, Seoul, Korea.
- Lee, C. J., J. H. Park, C. J. Kim, T. J. Kim, W. Lee and H. S. Kwak. 1973. The environmental baseline study in POSCO area. KIST Report, I-236-481-9, Seoul, Korea.
- Lee, J. W., B. K. Park, H. S. Kwak, S. J. Han, O. K. Youn. 1974. Studies on the oceanographical phenomenon in Jinhae Bay and its adjacent sea during 1973~1974. KIST Report BS HGI-533-5, Seoul, Korea.
- Lim, K. B. 1972. On the study of monthly variation of surface sea water temperature and its annual mean condition in the coast of Korea. Bull. Fish. Res. Dev. Agency, 9, 29~45, Busan, Korea.
- Menzel, D. W. and J. P. Spaeth. 1962. Occurrence of ammonia in Sargasso sea waters and in rain water at Bermuda. Limnol. Oceanogr. 7, 159~162.
- 日本分析化學會・北海道支部. 1966. 水の分析. 化學同人, 京都, 日本.
- Park, J. S. and J. D. Kim. 1967. A study on the "Red-water" caused at Chinhae Bay. Bull. Fish. Res. Dev. Agency, 1, 63~79, Busan, Korea.
- Ramsey, W. L. 1962. Dissolved oxygen in shallow near shore water and its relation to possible bubble formation. Limnol. Oceanogr., 7, 453~461.
- Richards, F. A. 1960. Some chemical and hydrographical Observations along the north coast of South America-I. Cabo Tres Puntas to Caracas, including the Cariaco Trench and the Gulf of Cariaco. Deep-sea Res. Oceanogr. Abst., 7, 163~182.
- Strichland, J. D. H. and T. R. Parsons. 1968. A practical handbook of sea-water analysis. Fish. Res. Bd. Canada, Bull. 167, Ottawa, Canada.
- Sverdrup, H. U., M. W. Johnson and R. H. Fleming. 1955. The Oceans. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs. N. J., U. S. A.
- Varian Techtron. 1972. Water analysis by atomic absorption. Australia.
- Weiss, R. F. 1970. The solubility of nitrogen oxygen and argon in the water and sea-water. Deep-Sea Res. Oceanogr. Abst., 17, 721~735.
- Won, C. H. 1962. Seasonal variations of chemical composition of the estuary water in Guang Yang inlet from Mar. 1961. to Feb. 1962. J. Korean Chem Soc., 6, 176~197.
- Won, C. H. 1963. Distribution of chemical constituent of the estuary water in Guang Yang inlet. Bull. Fish. College, 5, (1), 1~10.
- Won, C. H. 1964. Seasonal variations of chemical composition of the estuary water at the tidal flat in Nak-Dong river from Nov. 1962 to Oct. 1963. J. Korean Chem. Soc., 8, 192~199.
- Won, C.H. 1970. Investigation of water quality in the laver bed at Yongwon Ri, Changwon Gun during the spring and neap tide in March 1970. J. Oceanolo. Soc. Korea, 5, 30~36.
- Won, C. H. and K. S. Park. 1970. Tidal variations of the chemical constituent contents in the laver bed sea waters in Wan Do Gun from October 1968 to February 1969. J. Oceanolo. Soc. Korea, 5, 14~29.
- Won, C. H. and K. S. Park. 1973. Eligibility of fluoride ion as a tracer of waste water and distribution of fluoride in Jinhae Bay. J. Oceanolo. Soc. Korea, 8, 9~21. 1973.
- 用水廢水便覽編輯委員會. 1973. 用水廢水便覽, 丸善, 東京, 日本.

# THE VERTICAL DISTRIBUTION AND DIURNAL MIGRATION OF CLADOCERA, *EVADNE NORDMANII* LOVEN AT DIFFERENT STATIONS IN THE IRISH SEA

*Jong Wha Lee*

Korea Ocean Research & Development Institute

## ABSTRACT

The vertical distribution and diurnal migration of *Evadne nordmanii* has been studied at different stations in the Irish Sea. There are many reports that the migrations of planktonic animals tend to be hampered by thermoclines and haloclines. Physical and chemical factors were compared with vertical distribution and diurnal migrations of the animal. *Evadne* must be essentially an epiplanktonic form with the ability to endure strong light intensity. The animals generally migrated to the very surface layer from their shallow day strata with the decrease of light intensity. During the night their distribution seems rather random or even throughout all the layers, with a tendency to concentrate at the bottom layers, when the water was homogeneous physically and chemically. *E. nordmanii* may penetrate minor thermoclines and haloclines, but they may avoid chemically distinct waters or possibly deep currents.

## INTRODUCTION

The plankton of the Irish Sea has been extensively studied from the point of view of seasonal abundance (Herdman and his various co-workers, 1908-1921; Johnstone, Scott and Chadwick, 1924) and horizontal distribution (Williamson, 1952, 1956 a,b, 1963). Herdman and Scott(1909) also made occasional observations on the plankton at different depths, but this aspect of plankton research has never been the subject of any detailed study in these waters. Bainbridge(1958) reported on the vertical distribution of *Evadne* in Clyde Sea Area.

While Raymont(1963) regarded *Evadne* as a neritic species. Joregensen(1933) pointed out that it cannot be regarded as a neritic species

and current play a very important role in its distribution in the Irish Sea. The comparative shallowness of the Irish Sea and the lack of barriers to the horizontal dispersion of planktonic species makes it unlikely that it will contain genetically distinct population of any species, but it contains a considerable range of depth, regions of strong and weak tides and a rather complex system of residual currents. It was therefore decided to make comparisons of the vertical distribution of the species at different stations with contrasting features within this sea area.

It is generally accepted that the diurnal change of light intensity is the most important single factor governing the diurnal migration of the animal(Russell, 1927; Bainbridge, 1961; Harris and Wolf, 1955). There are also many



reports that the migrations of animals tend to be hampered by thermoclines and haloclines. Little consideration seems to have been given to the possibility that the animals may also respond to other chemical gradients and therefore investigations of the concentrations of nutrients at various depths were included in the present study.

## MATERIALS AND METHODS

During 1969, samples were taken during daylight from four stations in the Irish Sea: two offshore stations A,B and two deep water stations C,D(Fig. 1). Plankton and hydrographical water samples were collected from various depths at each station.

Samples at station A were obtained from the motor boats, Cypris (8.8m) and Silver Spray (8.5m). All other samples were taken by R. V. Cuma (19.8m). Samples from stations A,B and C were taken about the middle of the day, those from station D at about 17.00 hrs. The times and dates of sampling are shown in Table 1. The aim was to occupy all stations within a fortnight and to repeat the sampling every two or three months. Comparable samples from stations A,B and C were not separated by more than eight days except in November. Because of weather conditions, it was very difficult to match the times of collection at station D to those at other stations.

In 1970, samples were taken from stations B and E throughout 24 hours periods with R. V. Cuma. On October 11, 1969, samples were taken throughout 24 hours at station B as a preliminary study for the 1970 programme.

The samples were taken with a Clarke-Bumpus plankton sampler in a series of horizontal tows, each of about 10 to 15 minutes duration. The metering unit of the sampler was calibrated after towing a certain distance between two



Fig. 1. Sampling stations in the Irish Sea and submarine contour.

Station A.	54°05'N, 4°50'W.	Submarine contour.
Station B.	54°01'N, 4°25'W.	..... 18 metres:
Station C.	54°00'N, 5°27'W.	..... 37 metres.
Station D.	54°47'N, 5°16'W.	..... 91 metres.
Station E.	54°12'N, 4°51'W.	..... 182 metres.

buoys in Port Erin Bay.

The nets used in the sampler were made of No. 10N Nylon (0.24mm aperture size). The net was carefully washed after each sample and the washings added to the catches. The nets were changed each time as a precaution against contamination of samples by material from the previous hauls. The catches were preserved immediately the net came aboard by addition of concentrated formalin to bring the solution to a strength of 5%.

At station A, the sampler was towed at a speed of 2 to 3 knot with a multiplane kite otter depressor (Colton, 1959). Furthermore towing depths were checked with "Selax" tubes. At other stations, a heavy iron weight(250kg) was used with thicker trawl warp. At deep water stations C and D, no angle correction was needed, the because of the depth of weight was detected by echo-sounder below 60 m from the surface.

Water sampling was carried out just before or after plankton collections, at all stations and a Nansen-Paterson insulated water bottle

# Distribution and migration of Cladocera

Station	Sampling		Weather condition			Remarks
	Date	Time	Mean time	Sky	Wind force*	
A	28- 1-1969	1300-1400	1330	Overcast	3	
	24- 3-1969	1320-1420	1350	Overcast	2	
	29- 5-1969	0940-1045	1010	Light cloud	2	
	25- 7-1969	0950-1050	1020	Light cloud	3	
	11-11-1969	1315-1410	1345	Overcast	2	
B	22- 1-1969	1250-1410	1330	Cloudy	2	Very misty
	26- 3-1969	1220-1340	1300	Light cloud	2	
	22- 5-1969	1155-1310	1230	Overcast	2	
	21- 7-1969	1120-1245	1200	Overcast	6	
	21-10-1969	1125-1240	1200	Cloudy	2	
C	29- 1-1969	1230-1500	1345	Overcast	6	
	27- 3-1969	1255-1520	1410	Cloud patches	2	
	23- 5-1969	1300-1530	1415	Cloudy	2	
	23- 7-1969	1235-1510	1350	Bright	0	
	12-11-1969	1300-1530	1420	Overcast	3	
D	3- 3-1969	1500-1800	1630	Overcast	2	Raining Raining Drizzling Drizzling
	6- 5-1969	1530-1900	1710	Overcast	3	
	30- 6-1969	1600-1910	1730	Overcast	2	
	9-12-1969	1500-1815	1645	Overcast	5	

Table 1. Date, time of sampling and weather condition during 1969. Wind force\*=Beaufort wind scale.

was used for the collection of these samples. At station A, samples from May, July and November were collected four hours earlier than the plankton samples and, except in January, surface and bottom samples were taken. Long term hydrological studies at station A (Slinn, personal communication) have shown that there is usually no significant gradient between the surface and bottom, particularly during the summer.

In 1970 at all 24 hour stations, two samples, one in daytime and one at night, were taken. Samples were not collected on the west side at station B in February, because of gale force winds, and a night sampling at station E in June was also impossible for the same reason.

Oxygen was estimated by the Winkler method described by Jacobsen, Robinsen and Thompson (1950). The standard deviation of the method was found in ten estimations to be 0.018(38%). An Auto-lab salinometer was used for all salinity estimations.

Nutrients were all estimated colorimetrically: for nitrate, the method of Strickland and Par-

sons (1960) which was modified from Mullin and Riley's procedure(1955), was used, and for convenience nitrite measurements were done by the same method. Silicate was estimated by the method of Mullin and Riley (1955). Phosphate was measured using stannous chloride as a reducing agent, using a method based upon the procedure of Harvey (1948) and Armstrong (1949).

## RESULTS

The results of seasonal abundance, physical and chemical factors at different stations in 1969 are summarized in Fig. 2. During 1969, *Evadne nordmanni* was found at some stations from March to December. When there was not any single specimen in the samples, it has not been described in Fig. 2. The maximum numbers occurred from May to July. In May, at stations A and C on the west side of the Isle of Man, the animals caught far exceeded those caught at other stations, while maximum occurrences at stations B and D occurred in June



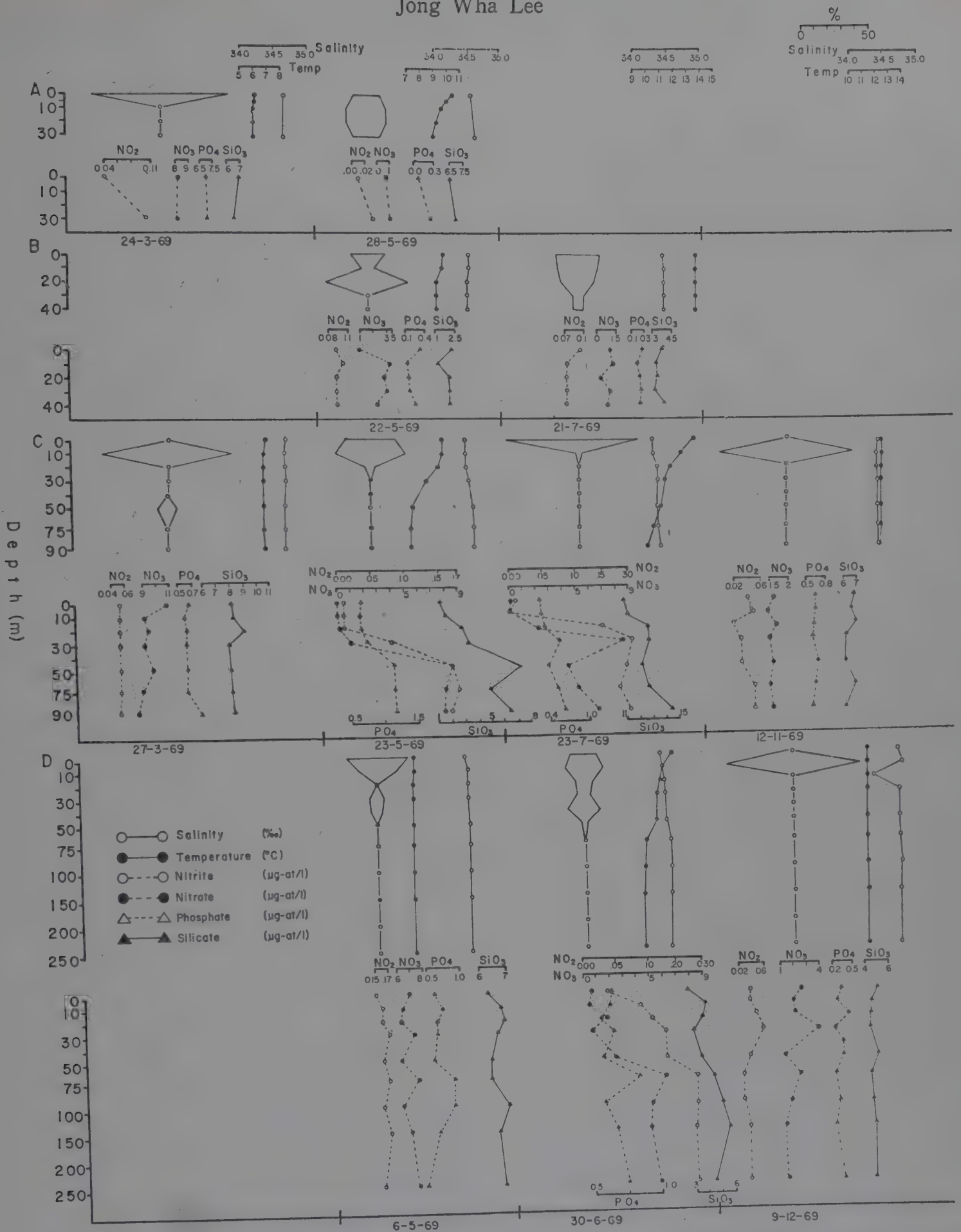


Fig. 2. Vertical distribution of *Evadne nordmanni* in 1969. The width of the kite diagram at a given depth represents the percentage of the total number of organisms caught at that depth per m<sup>3</sup>. When organisms represented less than 1% of the total, these are shown as a dot, when no organisms were present, as a small circle. The time and date of each samples is given below the appropriate kite diagram. The results of physical and chemical factors are incorporated with each kite diagram.

and July respectively.

While Raymont (1963) regarded *Evadne* as a neritic species, Joregensen (1933) pointed out

that it cannot be regarded as a neritic species and currents play a very important role in its distribution. She assumed that the species en-

tered from St. George's Channel and must be rare in the western Irish Sea because of the main north-going currents through the eastern part of the Sea. Although there was a sampling gap of seven days between stations A and B in May this is probably insufficient to account for the low density at station B; the other west side station C, produced a very high concentration with a single day interval from station B. Samples taken in May by Williamson (1956a) also show a higher concentration on the west side than on the east side in 1952, but a sample in 1951 gave the opposite result. It seems that the great densities at stations A and C were affected by the mixing of inflowing water and water to the south-west of the Isle of Man (Williamson, 1956).

Abundances in the North Channel, recorded at station D in late June, seem to have some relationship with the stock of the eastern Irish Sea, considering densities at station B in July and north-going currents through the eastern Sea.

Kusmorskaya (1954) suggested that many dead Cladocera were found below the thermocline. Those animals found at 75 and 90 m at station C and 150 m at station D may have been dead animals, but this was not proved by staining.

In 1969, maximum abundances occurred above 20 m at all stations during the day. Samples in July from station B and C and in May from station D show maximum abundances at the surface layers, while a sample in May from station A shows the same concentrations at the surface and at the bottom (150 animals/m<sup>3</sup>) with maximum abundance (250/m<sup>3</sup>) between 10 and 20 m. The virtual absence of *E. nordmannii* in samples from below 50 m suggests that it actively avoids the deeper layers. Its level of maximum day time abundance was always in the upper 20 m but not at any consistent level within this range.

The results at 24 hour stations B and E are

summarized in Fig. 3 and 4. There was not a single organism in samples taken on October 21, 1969 at station B and on February 11, 1970 at station E, and these were not included in Fig. 3 and 4. Vertical distributions at the 24 hr. stations in 1970 show very contrasting results: a downward movement at night at station B and no conspicuous movement at station E. Results at station B were as follows:

June 3, 1970 - Maximum abundance shifted to the 5 m layer from 20 m at around 17.00 hrs. and arrived at the surface at sunset, and the maximum abundance was found at the bottom layer at midnight. Samples taken during the period of sunrise again showed a secondary maximum very clearly, at typical day depth of 10 m.

June 10, 1970 - Maximum abundance was at the 10 m layer at noon with considerable numbers at the surface; the maximum was at the 5 m layer at 17.00 hrs., with only five animals/m<sup>3</sup> at the surface compared with 60/m<sup>3</sup> at noon. There was a great reduction in the numbers of animals at 20 m between noon and 17.00 hrs., probably due to upward migration. Movement towards the bottom in darkness was later and less marked than on June 3. A tendency to upward movement with rather random distribution was shown by the samples taken during sunrise.

At station E, the animals showed no tendency to migrate to deep water at night as at station B. They were distributed mainly in the 5 and 10 m layers both during the day and at night, but a secondary maximum abundance in the 30 m layer at midnight was found in the samples taken on May 4, 1970.

## DISCUSSION

The investigations made by Wiborg (1940, 1944, 1954, 1955) on the plankton in the Nor-



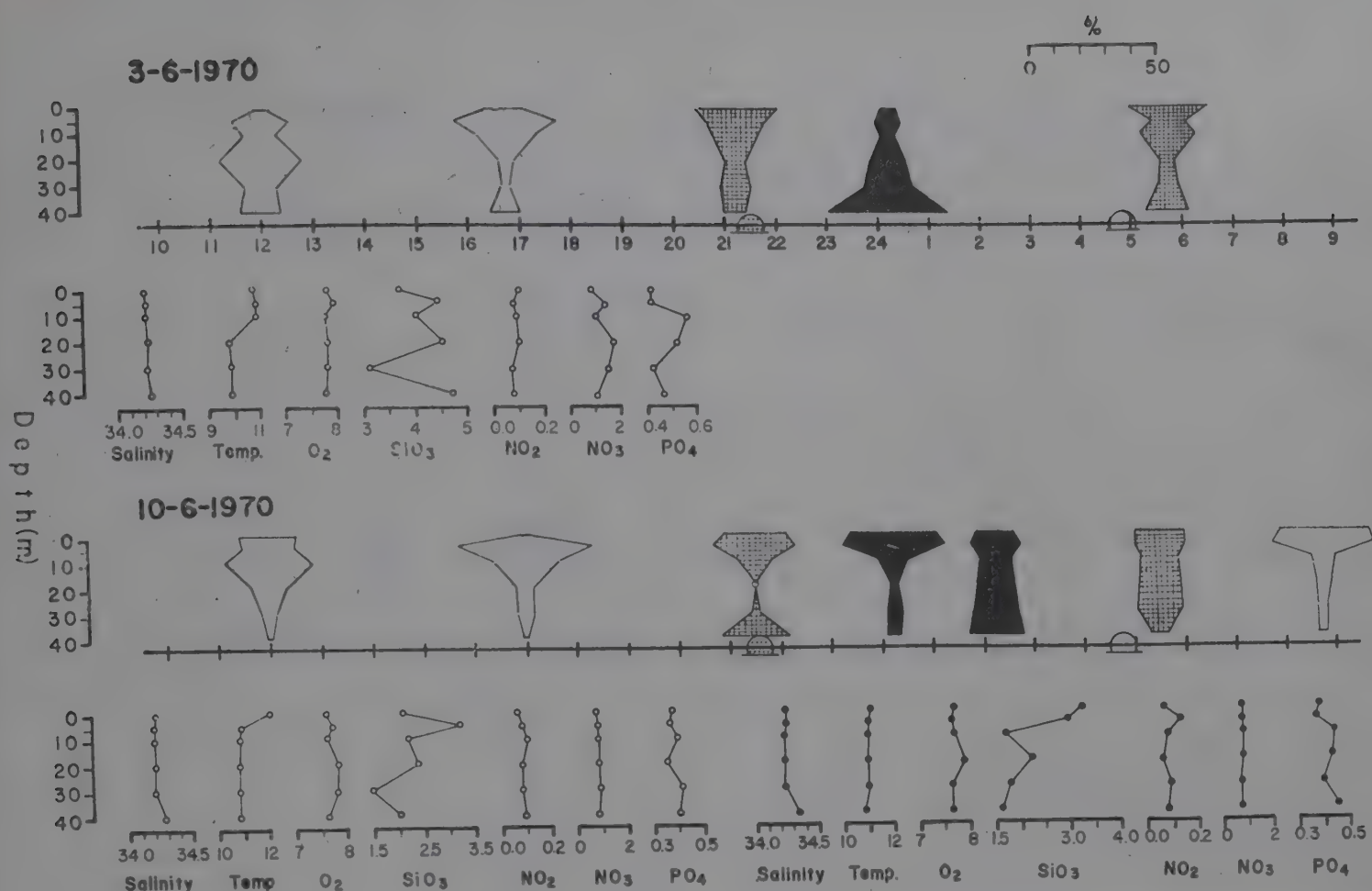


Fig. 3. Diurnal migration of *E. nordmanii* at station B in 1970. The horizontal scale represents the time of day (sunset indicated by dotted half circle and sunrise by half circle). Daytime samples are shown as white kite diagrams, dusk and dawn by cross hatches diagrams and night samples by black diagrams. N.S. stands for no sampling because of mechanical failure. The results of physical and chemical factors one in day time (right half) and one at night (left half) are incorporated under kite diagram.

wegian coastal waters have shown that *Evadne* is mainly to be found living near the surface. Results from Bainbridge (1958) in the Clyde Sea area are similar to those of the present work; maximum abundance was always above 20 m layer. Bigelow (1926), Wiborg (1955), Motoda and Anraku (1952) also reported in other seas that they were always collected in the surface hauls. *Evadne spinifera* and *E. tergestins* occurred in the 0–20 m layer only (Vučetić, 1961). This shows that the optimum light intensity for the *E. nordmanii* is very high, if light is the main controlling factor of the depth at which the species normally lives, as claimed by Russell (1927).

Kusmorskaya (1954) says that "Cladocera, *Evadne* were found only above the zone of the thermocline. Below the thermocline, many dead Cladocera were found. Temperature apparently

has a direct influence on the distribution of Cladocera". Ackefors (1969) pointed out that their distribution was above the discontinuity of temperature and salinity, and Hansen (1951) has noticed similar results. The distribution of the animals in May, June and July at stations C and D agrees with these observations.

All samples showed some upward and downward movement according to the decrease and increase of light intensity except the sample of August 11, 1970 at station E, when the maximum abundance retreated from the 5 m layer at 12.45 hrs. to the 20 m layer at 17.45 hrs.; photometer reading were reduced by one third at 17.00 hrs. from those of 12.45 hrs. While downward movement was conspicuous at around midnight in 3rd June, 1970 at station B, majority was in upper layer on 10th June, 1970. The comparative results can not be fully

# Distribution and migration of Cladocera

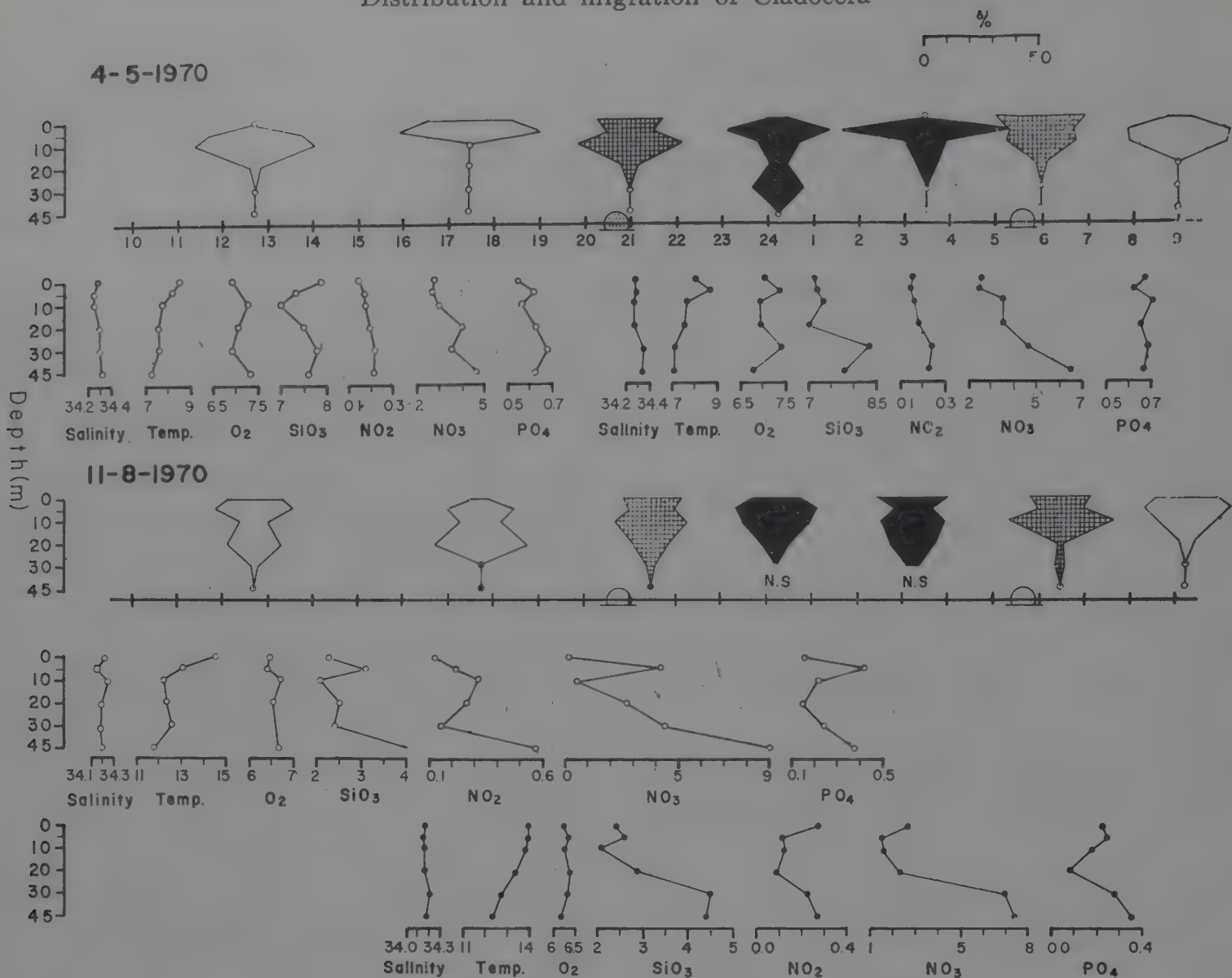


Fig. 4. Diurnal migration of *E. nordmanii* at station E in 1970 (sunset indicated by dotted half circle and sunrise indicated by half circle).

explained in terms of physical and chemical factors because valuable night water samples on 3rd June, was not available due to weather condition.

Savage (1926) described an upward migration from midwater to the surface, and a slight downward one from midwater to the bottom at night. The work of Kikuchi (1938) in the Hiruga lake produced similar results to those of station B in 1970; the animals were distributed from the surface to 10 m, but apparently descended at night. There were no noticeable temperature and salinity gradients at station B. Some temperature and salinity differences which can be regarded as significant at shallow water stations were noticeable at station E. On May 4, 1970, there was a temperature gradient between 5 and 10 m, but secondary

maximum abundance was found in the 30 m layer below the thermocline and halocline layers at midnight. Two valuable bottom samples in the early morning were not available on August 11, 1970 due to the mechanical failure of the sampler but the animals might have avoided the very bottom layer.

*Evadne* must be essentially an epiplanktonic from with the ability to endure strong light intensity. The animals generally migrated to the very surface layer from their shallow day strata with the decrease of light intensity. During the night their distribution seems rather random or even throughout all the layers, with a tendency to concentrate at the bottom layers, when the water was homogeneous physically and chemically.

Apparent avoidance of the bottom layers at



station E cannot be fully explained in terms of temperature and salinity, but these waters showed relatively high values of silicate and phosphate. The only conclusion that can be drawn is that *E. nordmanni* may penetrate minor thermoclines (about 1.0°C) and haloclines (about S. 0.05‰), but they may avoid chemically distinct waters or possibly deep currents.

## ACKNOWLEDGEMENTS

I am very grateful to Dr. D.I. Williamson who supervised this work and to Professor, J. S. Colman, and Mr. A.B. Bowers for their constant encouragement. I also wish to thank all members of the Marine Biological Station's scientific staff, and Dr. A.S. Famer and Dr. D. Roberts.

The assistance of the technical staff was also very much appreciated: Messers. C.D. Bridge for his photography, A.L. Sayle for making modifications of apparatus and J.F. Eastham for analyzing all the water samples. I would like to thank to all the crew members who struggled with me in making collections when the sea was rough.

Many warm thaks to Madam S.K.H. Draisey, who corrected all English sentences in right order grammatically. I would like to thank Mr. Jong Man Kim who helped me in drawing the figures.

## REFERENCES

- ACKEFORS, H., 1969. Seasonal and vertical distribution of the zooplankton in the Askö area (Northern Baltic proper) in relation to hydrographical conditions. *Oikos*, Vol. 20, 480-492.
- ARMSTRONG, F.A. J., 1949. A source of error in the absorbtometric determination of inorganic and total phosphorus in sea water. *J. mar. biol. Ass. U.K.*, Vol. 28, 701-705.
- BAINBRIDGE, V., 1958. Some observations on *Evadne nordmanni* Loven. *J. mar. biol. Ass. U.K.*, Vol. 37, 349-370.
- BAINBRIDGE, R., 1961. Migrations, The Physiology of Crustacea. Vol. II, pp. 431-463. T.H. Waterman, Ed. Academic Press.
- BIGELOW, H.B., 1926. Plankton of the offshore waters of the Gulf of Maine. *Bull. Bur. Fish. Wash.*, Vol. 40 (I), 1-509.
- COLTON, J.B. Jr., 1959. The multplane kite-otter as a depressor for high speed plankton samplers. *J. Cons. perm. int. Explor. Mer.*, Vol. 25, 29-35.
- HANSEN, K.V., 1951. On the diurnal migration of zooplankton in relation to the discontinuity layer. *J. Cons. perm. int. Explor. Mer.*, Vol. 17, 141.-231
- HARRIS, J.E. & U.K. WOLFE., 1955. A laboratory study of vertical migration. *Proc. R. Soc. (Ser. B)*, Vol. 144, 329-354.
- HARVEY, H.W., 1948. The estimation of phosphate and of total phosphate in sea waters. *J. mar. biol. Ass. U.K.*, Vol. 27, 337-359.
- HERDMAN, W.A. & A. SCOTT., 1909. An intensive study of marine plankton around the south and of the Isle of Man, Part. II. *Proc. Trans. Lpool biol. Soc.*, Vol. 23, pp. 141-230.
- HERDMAN and his various co-workers., 1908-1921. An intensive study of the marine plankton around the south end of the Isle of Man, Parts 1-13. *Proc. Trans. Lpool biol. Soc.*, Vol., 22-35.
- JOHNSTONE, J., A. SCOTT., & H.C. CHADWICK., 1924. The marine plankton with special reference to investigations made at Port Erin, Isle of Man during 1907-1914. Liverpool University Press.
- JACOBSEN, J.P., R.J. ROBINSON., & T.G. THOMPSON., 1950. A review of the determination of dissolved oxygen in sea water by

- the Winkler method. Publ. Scient. Ass. Oceanogr. Phys., Vol. 11, pp. 1-22.
- JOREGENSEN, O.M. 1933. On the marine Cladocera from the Northumbrian plankton. J. mar. biol. Ass. U.K., Vol. 19, 177-226.
- KIKUCHI, K., 1938. A comparison of the diurnal migration of plankton in eight Japanese lakes. Mem. Coll. Sci. Engng Kyoto imp. Univ. Vol. 15, 27-74.
- KUSMORSKAYA, A.P., 1954. On the study of the vertical distribution of marine plankton. Trud. Vses Nauchno-issled Inst. Morsk. Ryb. Khoz. Okeanogr., Vol. 28, 217-223. (Translation, R.T.S. 6011, NLL, 1970).
- MOTODA, S., & M. ANRAKU., 1951. An observation on the vertical distribution of plankton at Ishikari Bay, Hokkaido. J. oceanogr. Soc. Japan., Vol. 6, 194-201.
- MOTODA, S., & M. ANRAKU., 1952. Observations on the plankton of Funka-Bay, Hokkaido. I. Vertical distribution of plankton at the mouth of the bay in August, 1950. Bull. Hokkaido reg. Fish. Res. Lab., Vol. 5, 17-20.
- MULLIN, J.B., & J.P. RILEY., 1955. The colorimetric determination of silicate with special reference to sea and natural waters. Analytica chim. Acta., Vol. 12, 162-176.
- RAYMONT, J.E.G., 1963. Plankton and Productivity in the Oceans. 1-660. Pergamon Press.
- RUSSELL, F.S., 1927. The vertical distribution of plankton in the sea. Biol. Rev., Vol. 2, 213-262.
- SAVAGE, R.E., 1926. The plankton of a heaving ground. Fishery Invest., Lond., Ser.2, Vol. 9 (1), 1-35.
- STRICKLAND, J.D.H., & T.R. PARSONS., 1960. A manual of sea water analysis. Bull. Fish. Res. Bd Can., No. 125, 1-203.
- VUCETIC, T., 1961. Vertical distribution of zooplankton in the Bay Veliko Jezero in the Island of Mljet. Acta adriat., Vol. 6, 1-20.
- WIBORG, K.F., 1940. The production of zooplankton on Oslo-Fjord, 1933-1934. Hvalrad. Skr., Vol. 21, 1-85.
- WIBORG, K.F., 1944. The production of zooplankton in a landlocked fjord. Rep. Norw. Fishery mar. Invest., Vol. 7, 1-83.
- WIBORG, K.F., 1954. Investigations on zooplankton in coastal and offshore waters of western and northwestern Norway. Rep. Norw. Fishery mar. Invest., Vol. 11, 1-264.
- WIBORG, K.F., 1955. Zooplankton in relation to hydrography in the Norwegian Sea. Rep. Norw. Fishery mar. Invest., Vol. 11, 1-66.
- WILLIAMSON, D.I., 1952. Distribution of plankton in the Irish Sea in 1949 and 1950. Proc. Trans Lpool biol. Soc., Vol. 11, 1-66.
- WILLIAMSON, D.I., 1956a. The plankton in the Irish Sea, 1951 and 1952. Bull. mar. Ecol., Vol. 4, 87-114.
- WILLIAMSON, D.I., 1956b. Planktonic evidence for irregular flow through the Irish Sea and the North Channel in the Autumn of 1954. J. mar. biol. Ass. U.K., Vol. 35, 461-466.
- WILLIAMSON, D.I., 1963. An automatic plankton sampler. Bull. mar. Ecol., Vol. 6, 1-15.



後

記

本 研究論文集을 마련함에 있어서 각 論文의 轉載를 許諾하여 주신 다음 學術誌 發行 機關들에게 謝意를 表합니다.

大韓鑛業學會誌

産業微生物學會誌

韓國電子顯微鏡學會誌

大韓化學會誌

電子工學會誌

韓國食品學會誌

物理學會誌

化學工學會誌

韓國畜產學會誌

藥學會誌

韓國腐蝕學會誌

韓國海洋學會誌

Molecular Crystals and Liquid Crystals

Rheological Acta

Japan Journal of Applied Physics

Clinical Chemistry

Proceedings of the 5th Conference on Solid State Devices

1975年 12月 20日 印刷

1975年 12月 21日 發行

研究論文集

第七輯

印刷所：大 福 印 刷 公 社

發行所：財團 法人 韓國科學技術研究所

서울特別市 城北區 下月谷洞39의 1























